

Université de Montréal

**Dynamique de recombinaison radiative dans les nanofils InGaN/GaN: étude
détaillée de la photoluminescence**

par
Vincent Cardin

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Novembre, 2013

© Vincent Cardin, 2013.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Dynamique de recombinaison radiative dans les nanofils InGaN/GaN: étude
détaillée de la photoluminescence**

présenté par:

Vincent Cardin

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Andrea Bianchi,	président-rapporteur
Richard Leonelli,	directeur de recherche
Carlos Silva,	membre du jury

Mémoire accepté le: 22 Octobre 2013

RÉSUMÉ

L'étude de l'émission intégrée et résolue en temps de quatre configurations d'hétérostructures quantiques de type points-dans-un-fil¹ d'InGaN/GaN nous a permis de déterminer la nature de la localisation et du mécanisme de recombinaison des porteurs de charge dans ces nanofils.

Des mesures de comptage de photon unique corrélés en temps (« TCSPC ») étendues sur une plage temporelle allant de 210 à 26000 ns ont permis d'observer un comportement fortement non exponentiel de l'émission que nous avons déterminé être une loi de puissance. Nous avons trouvé que le temps de vie de l'émission diminue rapidement avec l'énergie d'émission. Par contre, l'observation d'un effet de la puissance d'excitation sur le temps de vie semble indiquer qu'à une énergie d'émission ne soit pas associée une seule dynamique d'émission à long temps.

En utilisant une densité d'excitation laser de seulement quelques dizaines de watt par cm², nous avons pu démontrer, en régime non perturbatif, que le profil des spectres d'émission intégrés en temps ainsi que la dynamique de l'évolution temporelle de l'émission étaient tout à fait compatibles avec une recombinaison radiative centrée sur une distribution de nano-agrégats riches en indium naturellement formés lors de la croissance des nanofils par MBE assistée par plasma.

Cette conclusion est supportée par notre incapacité à observer l'effet Stark à confinement quantique, le succès d'un modèle de séparation de charges parfaitement compatible avec l'image des nano-agrégats d'indium et, finalement, par l'observation d'une émission principalement isotrope en polarisation.

Mots clés: Photoluminescence, TCSPC, Loi de puissance, Séparation de charge, Anisotropie

1. « dot-in-a-wire heterostructure »

ABSTRACT

We have performed time-integrated and time-resolved photoluminescence measurements on four different configurations of InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures in order to further our understanding of the localization and radiative recombination mechanism involved in the process of emission.

Time correlated single photon counting (TCSPC) measurements from 100 ns to 26000 ns have allowed us to observe a strong non-exponential decay which follows a power law on long time scale. The characteristic exponent of this power law is strongly correlated with the emission energy, causing the life-time of the emission to fall rapidly with increasing of its energies. The observation that the excitation power has an effect on the life-time shows that other factors such as the growth conditions must be involved in the coupling between life-time and energy.

Using a low power density of a few tens of watts per cm^2 , we have shown, in a non perturbative regime, that the shape of the time-integrated spectra and the dynamics of the time-resolved decay curves were consistent with a radiative recombination process centered on In-rich nanocluster. These nanoclusters naturally occur in the embedded InGaN inclusions during the growth by plasma-assisted MBE.

This conclusion is supported by the absence of Quantum confined Stark effect. The success of a charge separation model is perfectly consistent with the emission centered on In-rich nanocluster and the observation of a quasiperfect isotropic emission.

Keywords : Photoluminescence, TCSPC, Power law, Charge separation, Anisotropic.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ANNEXES	xv
LISTE DES SIGLES	xvi
NOTATION	xvii
DÉDICACE	xviii
REMERCIEMENTS	xix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE	4
1.1 Puits quantiques d'InGaN/GaN	4
1.1.1 Constantes physiques	5
1.1.2 Défauts structuraux	7
1.1.3 Localisation des porteurs	7
1.1.4 Champs électriques et Effet Stark à confinement quantique	8
1.1.5 Nanoaggrégation	9
1.2 Nanofils d'InGaN/GaN	11
1.2.1 Méthode de croissance	11
1.2.2 Relaxation des contraintes	12

1.2.3	Distribution de l'indium	13
1.3	Photoluminescence intégrée en temps	15
1.3.1	Knellingen <i>et coll.</i>	17
1.3.2	Chang <i>et coll.</i>	20
1.4	Photoluminescence résolue en temps	21
1.4.1	Exponentielle étirée	22
1.4.2	Loi de puissance	22
1.4.3	Lähnemann et al.	23
1.5	Anisotropie de photoluminescence	23
1.5.1	Chang <i>et coll.</i>	25
1.5.2	Knellingen <i>et coll.</i>	26
CHAPITRE 2 : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE		27
2.1	Échantillons	27
2.1.1	Sonication et dépôt	29
2.2	Instrumentation	30
2.2.1	Source laser	30
2.2.2	Cryogénie	31
2.2.3	Détection	31
2.2.4	Calibration en intensité	34
2.3	PL	34
2.4	PLRT	36
2.5	Anisotropie de photoluminescence	40
CHAPITRE 3 : PHOTOLUMINESCENCE INTÉGRÉE EN TEMPS		42
3.1	Traitement des spectres	42
3.1.1	Calibration en longueur d'onde	42
3.1.2	Calibration en intensité	42
3.2	Résultats	43
3.2.1	Sonication	48
3.2.2	Effet de puissance	50

3.3	Discussion	53
3.4	Micro-Photoluminescence	55
CHAPITRE 4 : PHOTOLUMINESCENCE RÉVOLUE EN TEMPS		56
4.1	Traitement des courbes de décroissance	56
4.1.1	Déconvolution	57
4.1.2	Soustraction du bruit	58
4.1.3	Lissage logarithmique	59
4.2	Résultats	59
4.2.1	Loi empirique	63
4.2.2	MN520a	69
4.2.3	Configuration C	70
4.2.4	Effet de puissance	72
4.2.5	Spectre d'émission résolu en temps	75
4.2.6	Énergie d'excitation	78
4.3	Modélisation	79
4.3.1	2D-DAP	79
4.3.2	Énergie totale émise	83
4.3.3	Séparation de charge - CS	83
4.4	Mesures à très long temps	93
4.5	Discussion	97
CHAPITRE 5 : ANISOTROPIE		103
5.1	Traitement supplémentaires	104
5.2	Résultats	107
5.3	Discussion	109
CONCLUSION		114
BIBLIOGRAPHIE		116

LISTE DES TABLEAUX

1.I	Énergie de bande interdite des nitrures binaires.	6
1.II	Paramètre de courbure des nitrures ternaires.	6
1.III	Paramètre de maille des nitrures binaires à $T = 300\text{ K}$	6
2.I	Paramètre de maille des nitrures binaires à $T = 300\text{ K}$	28
3.I	Propriétés physique de la photoluminescence des quatre échan- tillons.	44
3.II	Composition en indium	48
4.I	Exposants caractéristiques des dynamiques en loi de puissance à long temps.	99

LISTE DES FIGURES

1.1	Image TEM de mult-puits quantiques de InGaN/GaN.	4
1.2	Diagramme de mélange des nitrures ternaires.	5
1.3	Nanoagrégation de l'indium dans les puits quantiques d'InGaN/GaN.	10
1.4	Image SEM et TEM des nanofils d'InGaN/GaN étudiés.	11
1.5	Représentation de l'arrangement atomique typique d'un plan cristallin (111).	13
1.6	Image HRTEM et calcul des contraintes dans les NFs par Knelangen <i>et coll.</i>	15
1.7	Calcul de la composition d'indium dans les NFs.	16
1.8	Image HRTEM des NFs par Chang <i>et coll.</i>	17
1.9	Photoluminescence des NFs d'InGaN/GaN mesurée par Knelangen <i>et coll.</i>	18
1.10	Cahtodoluminescence (CL) et μ CL de NFs d'InGaN/GaN mesurées par Lahnermann <i>et coll.</i>	19
1.11	Microphotoluminescence (μ PL) de NFs d'InGaN/GaN mesurées par Lähnemann <i>et coll.</i>	20
1.12	Photoluminescence des NFs mesurées par Chang <i>et coll.</i>	22
1.13	Photoluminescence résolue en temps mesurée par Lähnemann <i>et coll.</i>	24
2.1	Schéma d'un NF typique.	27
2.2	Schéma des quatre configurations de NFs à notre disposition. Les couleurs rouges et vertes signifient simplement une composition d'indium différente.	28
2.3	Spectre du néon pour la calibration en longueur d'onde.	33
2.4	Profils de la raie 724,51 nm du néon.	33
2.5	FWHMs de la raie 724,51 nm du néon.	34
2.6	Efficacité quantique de la caméra Pixis 256 de Princeton Instrument.	35

2.7	Efficacité des réseaux gravés du Trivista 555 de Princeton Instrument.	35
2.8	Fonction de réponse instrumentale du système HydraHarp400/SPAD de MPD.	39
2.9	Trajet optique et polarisation d'un faisceau dans une mesure d'anisotropie.	41
3.1	Effet de la calibration en intensité sur le spectre du MN648D à 291 K.	43
3.2	Effet du lissage à 3 points sur le spectre du MN647D à 17 K.	44
3.3	Photoluminescence du MN648D à 29 K et 291 K pour une excitation à 377 et 366 nm respectivement.	45
3.4	Photoluminescence du MN647D à 17 K et 291 K pour une excitation à 377 et 390 nm respectivement.	45
3.5	Photoluminescence du MN520aD à 23 et 291 K pour une excitation de 378 et 390 nm respectivement.	45
3.6	Photoluminescence du MN520bD à 31 et 291 K pour une excitation de 378 et 390 nm respectivement.	45
3.7	Photoluminescences superposées des échantillons D à leur température cryogénique respectives.	46
3.8	Photoluminescences superposées des échantillons D à température pièce.	46
3.9	Comparaison de spectres de nos échantillons avec les échantillons similaires de Chang <i>et coll.</i>	47
3.10	Photoluminescences superposées des échantillons D à température pièce. Détermination de la composition.	48
3.11	Photoluminescences superposées des échantillons MN648D et MN648C à température pièce.	49
3.12	Photoluminescences superposées des échantillons MN647D et MN647C à température pièce.	49

3.13	Photoluminescences superposées des échantillons MNX520D et MNX520C à température pièce.	50
3.14	Photoluminescences du MN648D pour trois puissances d'excitation.	51
3.15	Photoluminescences du MN647D pour trois puissances d'excitation.	52
3.16	Photoluminescences du MN648D et du MN647D normalisées par les puissances d'excitation.	53
4.1	PLRT à 575 nm du MN648D à 291 K, pré et post-déconvolution. .	60
4.2	PLRT du MN648D à 291 K pour cinq longueurs d'onde. Longueur d'onde d'excitation 375 nm à 4,76 MHz.	61
4.3	PLRT du MN648D à 17 K pour cinq longueurs d'onde. Longueur d'onde d'excitation 375 nm à 4,76 MHz.	61
4.4	PLRT du MN647D à 291 K pour cinq longueurs d'onde. Longueur d'onde d'excitation 375 nm à 4,76 MHz.	61
4.5	PLRT du MN647D à 17 K pour cinq longueurs d'onde. Longueur d'onde d'excitation 375 nm à 4,76 MHz.	61
4.6	PLRT du MN520aD à 291 K pour quatre longueurs d'onde. Longueur d'onde d'excitation 390 nm à 4,76 MHz.	62
4.7	PLRT du MN520bD à 291 K pour quatre longueurs d'onde. Longueur d'onde d'excitation 390 nm à 4,76 MHz.	62
4.8	PLRT du MN648D à 575 nm. Référence ajustée à 10% de la montée.	63
4.9	PLRT du MN648D à 575 nm en échelle logarithmique. Référence ajustée à 10% de la montée.	63
4.10	PLRT du MN648D à 575 nm. Référence ajustée à 70% de la montée.	64
4.11	PLRT du MN648D à 575 nm en échelle logarithmique. Référence ajustée à 70% de la montée.	64
4.12	PLRT du MN648D à 575 nm. Référence ajustée à 100% de la montée.	64
4.13	PLRT du MN648D à 575 nm en échelle logarithmique. Référence ajustée à 100% de la montée.	64

4.14	Limite temporelle de la PLRT déconvoluée du MN648D à 575 nm. Référence ajustée à 10% de la montée.	65
4.15	Limite temporelle de la PLRT déconvoluée du MN648D à 575 nm. Référence ajustée à 100% de la montée.	65
4.16	PLRT à court temps du MN648D à 17 K.	66
4.17	PLRT à court temps du MN648D à 17 K en échelle logarithmique.	66
4.18	Paramètre α de la loi de puissance empirique.	67
4.19	Comparaison des paramètres α tirés des deux lois empiriques utilisées.	68
4.20	Photoluminescence intégrée en temps à 291 K des échantillons MN520aD et MNX520D.	69
4.21	PLRT du MN520aD et du MNX520D	70
4.22	Paramètres α de la PLRT des échantillons MNX520D et MN520aD.	70
4.23	PLRT à trois énergies d'émission du MNX520D et MNX520C.	71
4.24	Paramètres α des PLRT du MNX520D et MNX520C.	71
4.25	PLRT du MN648D et C et du MN647D et C à 575 nm.	71
4.26	Paramètres α des PLRT du MN648 et MN647 à 575 nm.	71
4.27	PLRT du MN648D à trois énergies pour trois puissances d'excitation.	73
4.28	Paramètres α du MN648D pour trois intensités d'excitation.	74
4.29	Spectres d'émission du MN648D après différents temps d'émission.	76
4.30	Spectres d'émission du MN647D après différents temps d'émission.	76
4.31	Ordre 1 et ordre 2 de la photoluminescence intégrée en temps à 291 K du MN520aD non corrigés en intensité.	77
4.32	PLRT du MN648D à 595 nm pour trois énergies d'excitation.	78
4.33	Paramètres α de la PLRT du MN648D pour trois énergies d'excitation.	78
4.34	Schéma énergétique du modèle de séparation de charge.	84
4.35	Modèle CS appliqué à la PLRT du MN648D à 291 K.	88
4.36	Modèle CS appliqué à la PLRT du MN647D à 291 K.	88

4.37	Modèle CS appliqué à la PLRT du MN648D à 17 K	89
4.38	Modèle CS appliqué à la PLRT du MN647D à 17 K	89
4.39	Modèle CS appliqué à la PLRT du MN520aD à 291 K	89
4.40	Modèle CS appliqué à la PLRT du MN520bD à 291 K	89
4.41	Dynamique d'émission à très courts temps du MN648D à 17 K. .	90
4.42	Paramètres du modèle de séparation de charges ajustés aux courbes de décroissances à température de la pièce.	91
4.43	Paramètres du modèle de séparation de charges ajustés aux courbes de décroissances en fonction de la température.	92
4.44	Simulation des courbes de décroissance du modèle de séparation de charge en fonction de C.	94
4.45	PLRT du MN648D à un long temps à 23 K.	95
4.46	PLRT du MN647D à un long temps à 23 K.	95
4.47	PLRT du MN520aD à un long temps à 23 K.	96
4.48	PLRT du MN520bD à un long temps à 23 K.	96
4.49	Lois de puissance de la PLRT du MN520aD à 37 kHz.	98
5.1	Puissance laser monitorée durant une mesure d'anisotropie du MNX520C à 1,98 eV.	105
5.2	Puissance laser monitorée durant une mesure d'anisotropie du MN648C à 2.16 eV.	105
5.3	Puissance laser monitorée durant une mesure d'anisotropie du MN648C à 2.16 eV avec retrait des données aberrantes.	106
5.4	Profil de photoluminescence du MN648D.	108
5.5	Anisotropie de photoluminescence du MN648D à 31 K	108
5.6	Profil de photoluminescence du MN647D.	108
5.7	Anisotropie de photoluminescence du MN647D à 31 K	108
5.8	Profil de photoluminescence du MNX520D.	109
5.9	Anisotropie de photoluminescence du MN520aD à 31 K	109
5.10	Anisotropie de photoluminescence du MN520bD à 31 K	109

5.11	Anisotropie de photoluminescence du MN520bD à 31 K	109
5.12	Anisotropie de photoluminescence du MN648C à 31 K et 291 K	110
5.13	Anisotropie de photoluminescence du MN647C à 291 K	110
5.14	Anisotropie de photoluminescence du MNX520C à 291 K	110
5.15	Anisotropie du MN648C calculée à partir de courbes de décroissance normalisées.	113
5.16	Anisotropie du MNX520C calculée à partir de courbes de décroissance normalisées.	113
I.1	Procédure de sonication des NFs.	i
I.2	Image AFM de $100\mu\text{m}^2$ prise sur l'échantillon de MN648C	ii
I.3	Image AFM de $12,25\mu\text{m}^2$ prise sur l'échantillon de MN648C	iii
I.4	Procédé de dépôt pour l'échantillon MNX520C	iii

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Sonication et AFM	i
Annexe II :	Article	iv
Annexe III :	deconvlucy.m	v

LISTE DES SIGLES

2D-DAP	« Donnor-acceptor pair », modèle en 2D
AFM	Microscopie par force atomique
CL	Cathodoluminescence
CS	Modèle de séparation de charge à trois niveaux
DEL	Diode électroluminescente
EELS	Spectroscopie par perte d'énergie des électrons
FWHM	Pleine largeur à mi-hauteur
HAADF	« High angle annular dark field imaging »
HRXRD	Diffracton de rayons X à haute résolution
HRTEM	Microscopie par transmission électronique à haute résolution
MBE	Épitaxie par jet moléculaire
MD	« Misfit dislocations »
NF(s)	Nanofil(s)
PL(IT)[RT]	Photoluminescence (intégrée en temps) [résolue en temps]
QCSE	Effet Stark à confinement quantique
SHG	Générateur de seconde harmonique
SPAD	« Single photon avalanche diode »
TD	« Threading dislocations »
TDC	« Time to digital converter »
(S)TEM	Microscopie par transmission électronique (à balayage)
TCSPC	Time correlated single photon counting
μ CL, μ PL	Microcathodoluminescence, Miphotoluminescence

NOTATION

E_g	Énergie de bande interdite (« Band gap »)
α	Exposant caractéristique d'une loi de puissance
$I(t)$	Courbe de décroissance de la photoluminescence
r	Anisotropie de photoluminescence
$W(r)$	2D-DAP : Probabilité de recombinaison en fonction de la distance des porteurs
$f(r)$	CS : Distribution spatial des états de localisation
$k(r)$	CS : Taux des transition de l'état sombre vers l'état brillant en fonction de la distance
Γ_{rad}	CS : Taux de recombinaison radiative
Γ_{esc}	CS : Taux de transition de l'état brillant vers l'état sombre
$R(t)$	CS : Distribution de temps passé dans l'état sombre

À la mémoire de Daniel.

Saleté de chat.

...

RIP

2008-2012

REMERCIEMENTS

Un projet de recherche se fait rarement seul, alors merci à Guillaume, Alexandre et Colin pour les discussions fructueuses, leurs conseils pour rapidement devenir efficace en laboratoire, mais surtout leur aide pour retrouver : les sets de clés allen, les tournevis, le power-meter, la tête du power-meter, etc. Où est-ce que tu as mis la lampe de poche ? Qui est parti avec mon cryostat ? Merci de m'avoir fait découvrir ce qu'était un vrai laboratoire de recherche.

Merci à mon directeur, Richard Leonelli, pour m'avoir fait découvrir ce projet et pour la liberté d'action qu'il m'a accordée durant mes deux années de maîtrise. Toute cette latitude m'a fait découvrir et corriger beaucoup de lacunes dans ma méthode de travail. Les leçons que j'y ai appris me suivront longtemps.

Merci à Luc, Nicolas, Reza, Roger et Bobby pour avoir animé la vie de bureau tout en conservant un milieu de travail confortable.

Une maîtrise ne se vit pas seulement dans les corridors de l'Université, alors merci à Catherine d'avoir su vivre avec mon horaire un peu aléatoire et chaotique et à mes parents pour toutes les fins de semaine exemptes de responsabilités.

Merci au Petit d'être si gentil.

Reconnaissance

Merci au Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et la Technologie et au Conseil de la Recherche en Science Naturelle et en Génie pour le support financier m'ayant permis de me consacrer à temps plein sur ma recherche.

INTRODUCTION

La part du marché global de l'éclairage accordé à l'éclairage à l'état solide était de seulement 4% en 2011 (5,5 G\$). Pourtant, les diodes électroluminescentes (DEL) peuvent atteindre des efficacités de plus de 200 lm/W et potentiellement jusqu'à 300 lm/W tandis que les ampoules incandescentes (23% - 31,6 G\$) stagnent à 15 lm/W. [1]

Les DELs blanches commercialisées existent grâce à la grande valeur de la bande interdite (E_g) des semiconducteurs III-V à bases d'azote. Avec une E_g de 3,510 eV en configuration wurtzite et 3,229 eV en zinc-blende [2], les photons issus de la recombinaison radiative des porteurs de charges dans le nitrure de gallium (GaN) se retrouvent dans la gamme spectrale associée à la couleur bleue-UV. Les DELs blanches sont donc des dispositifs à bases de GaN sur lesquels on dépose du phosphore jaunes qui absorbe un peu de la lumière bleue pour réémettre de la lumière jaune. L'addition de la bande bleue du GaN et de la bande jaune provenant du phosphore permet d'obtenir une lumière blanche[3].

Bien qu'optiquement efficace, ces dispositifs présentent des défauts critiques qui freinent leur intégration dans le marché global.

- La teinte froide de la lumière blanche émise ne peut être facilement modifiée.
- L'utilisation de phosphore jaune.
- L'efficacité de 200+ lm/W n'est atteignable qu'à de faibles courants d'excitation.

Passé le seuil des quelques milliampères nécessaires pour le rétro-éclairage d'écrans de téléphones ou de téléviseurs, l'efficacité réelle des DELs tombe au niveau des tubes fluorescents ou des ampoules CFL. [3]

Les deux premiers problèmes peuvent être réglés grâce à un autre nitrure semiconducteur. Avec un E_g de 0,78 eV, l'InN se situe à l'autre extrémité du spectre visible. En contrôlant la composition d'indium dans un composé d'InGaN, on peut théoriquement obtenir un semiconducteur ternaire avec un E_g se situant à n'importe quelle énergie associée au visible. En faisant croître successivement plusieurs puits quantiques d'InGaN avec des compositions d'indium différentes, on peut en arriver à un dispositif émettant intrinsèquement une lumière blanche dont on peut contrôler la teinte. Par contre, on ne

règle pas le problème de l'efficacité à grands courants et on introduit de nouvelles complications. Le InN et le GaN ont des paramètres de mailles sensiblement différents ($\approx 10\%$). Cette différence produit de nombreuses dislocations et contraintes mécaniques aux interfaces InGaN/GaN, ce qui nuit à l'efficacité de ces dispositifs. Combiné à la nature piézoélectrique de ces matériaux, ces contraintes font apparaître des champs électriques de l'ordre du MV/cm qui vont venir modifier les processus internes de recombinaison radiative.

Les nanofils d'InGaN/GaN utilisent le même principe pour émettre de la lumière blanche intrinsèque mais la configuration en nanofils semblent permettre aux dispositifs de s'affranchir de la chute d'efficacité à grands courants et des contraintes mécaniques apparaissant durant la croissance.[4, 5]

L'InGaN est caractérisé par une localisation très prononcée des porteurs de charges photogénérés. Plusieurs hypothèses ont été avancées sur la nature exacte de cette localisation. La plus populaire étant l'aggrégation naturelle de l'indium dans le composé formant des zones de quelques nanomètres de diamètre riches en indium agissant comme points quantiques. En général, le mécanisme exact de localisation et de recombinaison est encore sujet à l'étude. En étudiant la photoluminescence intégrée ou résolue en temps sur plusieurs configurations différentes de nanofils d'InGaN/GaN, ce travail tentera de jeter une nouvelle perspective sur la question de la distribution statique et dynamique des porteurs de charge dans ces matériaux. Notamment, nous étudierons la dynamique de décroissance de la photoluminescence sur plusieurs ordres de grandeurs, alors que la littérature se contentait jusqu'à présent de faire l'étude de la décroissance sur moins de trois ordres de grandeur en intensité.

Au premier chapitre, nous récapitulerons les concepts qu'il faut connaître pour tirer les bonnes conclusions de nos observations, ainsi que les hypothèses, présentement en conflit dans la littérature, sur la nature de la recombinaison radiative dans les nanofils. Le second chapitre servira à mettre en place les outils nécessaires à l'étude ainsi que les méthodes utilisés pour atteindre nos objectifs. Les trois chapitres subséquents dévoileront nos résultats, notre analyse et nos conclusions pour les mesures de photoluminescence intégrée en temps, résolue en temps et d'anisotropie de photoluminescence, dans l'ordre.

Il faut mentionner qu'une bonne partie du travail présenté dans ce mémoire a fait l'objet d'un article publié dans la revue *Nanotechnology* en janvier 2013. L'article concerne les mesures faites à un taux de répétition de 4,76MHz et haute température sur les échantillons dits « debouts ». Il présente aussi les deux modèles théoriques qui seront développés au chapitre 4. Le lecteur pourra lire le document tel que publié à l'annexe II.

V. Cardin, L. I. Dion-Bertrand, P. Grégoire, H. P. T. Nguyen, M. Sakowicz, Z. Mi, C. Silva, et R. Leonelli, « Recombination dynamics in InGaN/GaN nanowire heterostructures on Si(111)., » *Nanotechnology*, vol. 24, no. 4, p. 045702, Jan. 2013.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre mettra en place les connaissances préliminaires qu'il est nécessaire de posséder pour faire une étude complète des propriétés optiques et électroniques des nanofils d'InGaN/GaN. Un parallèle fort sera fait entre les nanofils d'InGaN/GaN et les puits quantiques d'InGaN. Dans sa thèse, Colin N.-Brosseau [6] fait un travail formidable de revue de littérature sur les puits quantiques d'InGaN/GaN. La première section servira à en résumer les points importants.

La seconde section justifiera l'intérêt portée aux nanofils, c'est-à-dire leurs différences majeures avec les puits quantiques qui en font un sujet d'étude à part entière. Les trois dernières sections feront un survol des résultats et conclusions sorties dans la littérature concernant des échantillons semblables aux nôtres.

1.1 Puits quantiques d'InGaN/GaN

Les puits quantiques sont des couches nanométriques d'InGaN suffisamment minces pour confiner le mouvement des porteurs de charges sur un plan en deux dimensions. Leur épaisseur varie du nm à la dizaine de nm. Plusieurs couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de composition différente peuvent être superposées pour contrôler finement la structure de bande du matériau. Entre chaque puits quantique d'InGaN, on fait croître un nitrure avec une E_g beaucoup plus grande que celle du puits. Ces « barrières » confinent les porteurs et peuvent être de nature binaire (GaN) ou ternaire (AlGaIn).

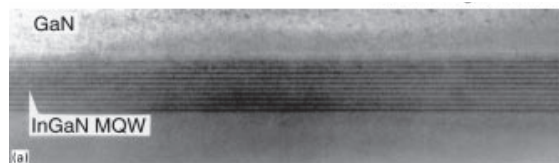


Figure 1.1 – Image TEM de multi-puits quantiques de InGaN/GaN crûs sur substrats de GaN obtenus par épitaxie en phase vapeur. Cette image est la propriété de [7]

1.1.1 Constantes physiques

Comme il a déjà été mentionné, les nitrures binaires et ternaires sont des composés très intéressants pour le développement de dispositifs optiques puisqu'il existe plusieurs façon de modifier la E_g des composés et, ainsi, l'énergie d'émission.

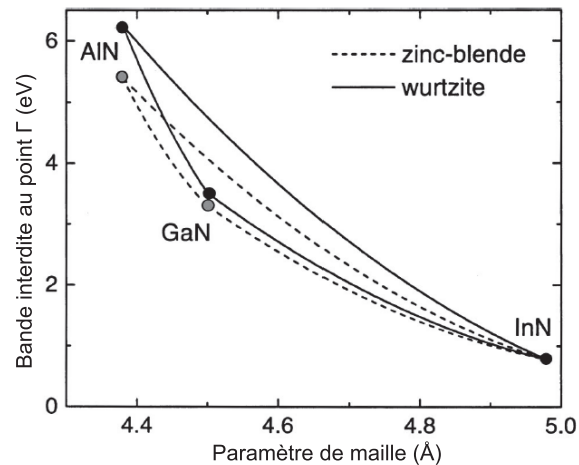


Figure 1.2 – Diagramme de mélange pour l'énergie de bande interdite et la paramètre de maille des nitrures ternaires. Cette image est la propriété de [2].

Les deux principaux paramètres contrôlant l'énergie d'émission sont la taille des puits et leur composition. La figure 1.2 montre la relation entre le paramètre de maille, l'énergie de bande interdite et la composition des nitrures binaires ou ternaires, dans les configurations wurtzite ou zinc-blende dans un matériau massif. L'équation permettant des dessiner ces courbes est la simple loi quadratique suivante :

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1-x)E_g(A) + xE_g(B) - x(1-x)C \quad (1.1)$$

ou C est le paramètre de courbure, toujours positif, qui permet de tenir compte de la non-linéarité de la relation. Les énergies de bandes interdites et les paramètres de courbures sont indiqués aux tableaux 1.I et 1.II respectivement. Finalement les paramètres de maille des composés binaires à température pièce sont indiqués au tableau 1.III.

Les paramètres des tableaux 1.I, 1.II et 1.III proviennent de Vurgaftmann & Meyer 2003 qui ont colligé tous les résultats obtenus expérimentalement concernant les para-

Alliage binaire	GaN	AlN	InN
E_g^Γ Zinc-Blende	3,299	5,4	0,78
E_g^Γ Wurtzite	3,510	6,25	0,78

Tableau 1.I – E_g^Γ des nitrures binaires. Ces valeurs proviennent de [2]

Alliage ternaire	GaInN	AlGaIn	AlInN
$C(E_g^\Gamma)$	1,4	0,7	2,5

Tableau 1.II – Paramètre de courbure des nitrures ternaires pour l'énergie de bande interdite au point Γ

Alliage binaire	GaN	AlN	InN
a_{pm} (Å) Zinc-blende	4,50	4,38	4,98
a_{pm} (Å) Wurtzite	3,189	3,112	3,545

Tableau 1.III – Paramètre de maille des nitrures binaires à $T = 300$ K

mètres physiques des nitrures semiconducteurs dans le but d'en faire une table pouvant servir de valeur de référence. En 2007, Schley *et coll.* [8] ont actualisé ces valeurs avec de nouvelles expériences sur du $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ wurtzite. Leurs nouveaux paramètres mènent à l'équation de mélange suivante :

$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = 3,51(1-x) + 0,69x - 1,72x(1-x) \quad (1.2)$$

Leur énergie de bande interdite du InN est donc de 0,69 au lieu de 0,78 et le paramètre de courbure de 1,72 au lieu de 1,4. Ces différences ne sont pas cruciales pour cette étude, mais l'information doit être gardée en tête. Elle sera d'ailleurs importante dans la détermination de l'incertitude lors du calcul de la composition de nos échantillons.

La variation rapide des énergies de bandes interdites et des paramètres de maille illustrés par la figure 1.2 et l'équation 1.1 nous met en garde sur l'importance des conditions de croissance en ce qui a trait aux caractéristiques physiques finales des échantillons. Il a été montré que des variations de la température de croissance produisaient de grands

changements dans la composition et l'homogénéité de l'indium dans les composés d'InGaN et donc dans la structure de bande finale des matériaux. [9]

1.1.2 Défauts structuraux

Le désaccord de maille entre le GaN et l'InN, de 9,6 % pour la configuration zincblende et de 10,0 % pour la configuration wurtzite¹, générera des tensions dans la structure cristalline de l'InGaN lors de sa croissance sur une surface de GaN ou tout autre nitrure III-V. Si ces tensions ne peuvent relaxer élastiquement, des dislocations pourront apparaître dans les couches supérieures de GaN ou à l'interface des puits quantiques.[10]

Cependant, la source principale de défaut cristallins provient de la propagation des dislocations linéaires provoqués lors de la croissance de la couche tampon de GaN sur un substrat de saphir². Le désaccord de maille entre le GaN et le saphir ($a_{lc} = 4,785\text{\AA}$) étant très élevé, la densité de ces dislocations dans les puits quantiques atteint souvent plus de $10^7 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$, soit un seuil auquel on pourrait s'attendre à une activité optique nulle. Ce n'est pas ce qui est observé.

1.1.3 Localisation des porteurs

Malgré les défauts structuraux rendant favorable les recombinaisons non-radiatives dans le matériau, les puits quantiques d'InGaN/GaN demeurent des dispositifs optiquement très efficaces. Cette efficacité est généralement associée à la forte localisation des porteurs qui semble se produire naturellement dans le InGaN. En emprisonnant rapidement les porteurs photogénérés dans ces états localisés, on limite leur diffusion vers les dislocations et les centres de recombinaison non-radiatifs. La différence de bande interdite entre l'InN et le GaN ainsi que la grande masse effective des porteurs dans le InGaN ($0,2m_0$ pour les électrons et $>m_0$ pour les trous)[11] contribueraient à la force de cette localisation. La nature même de ces états localisés est toutefois incertaine.

1. À partir de maintenant et à moins que ça ne soit explicitement mentionné, nous ferons toujours référence à la configuration wurtzite des puits quantiques ainsi que des nanofils.

2. Les puits quantiques InGaN/GaN sont généralement crûs sur un substrat de saphir. Ce substrat est nécessaire pour donner au GaN une structure hexagonale (wurtzite)

Il pourrait s'agir d'excitons piégés dans les variations locales de la taille du puits ou sur des amas riches en indium, ou de la localisation indépendante des porteurs de charges sur des zones riches en indium. L'étude du couplage exciton-phonon, du profil d'émission en fonction de la température et de la dynamique temporelle de l'émission à court temps pointent tous vers une localisation indépendante des porteurs.[6]

1.1.4 Champs électriques et Effet Stark à confinement quantique

En configuration hexagonale (wurtzite) les nitrures semi-conducteurs ont un fort caractère piézoélectrique. Combiné au stress mécanique provoqué par le désaccord de maille évoqué ci-haut, ce caractère piézoélectrique fera apparaître des champs électriques de l'ordre du MV/cm orientés parallèlement à l'axe de croissance. Par contre les champs dans les puits quantiques seront dirigés dans le sens opposé au champ dans les barrières. Cette direction favorise d'avantage la localisation des porteurs dans les puits en minimisant le recouvrement des fonctions d'onde entre les états du puit et les états de la barrière.

Le champ électrique total a aussi une composante provenant de la polarisation due à l'accumulation spontanée de charge aux interfaces puits/barrières. Cette polarisation contribue à part égale avec les champs piézoélectriques sur l'amplitude globale de l'ordre du MV/cm.

Bien sûr, des champs électriques de cette magnitude vont modifier la forme des puits de potentiels. De carrés, les puits adopteront une forme plus triangulaire. En solutionnant l'équation de Schrödinger, on voit que le niveau fondamental d'un puits triangulaire, aussi large et avec les mêmes barrières qu'un puits carré, est plus bas en énergie que le niveau fondamental du même puits carré. Plus la différence de potentiel entre les barrières est forte (plus le puits est large), plus marqué est la différence entre les niveaux fondamentaux.³[?] Ce décalage vers le rouge est appelé « Effet Stark à confinement quantique » (QCSE) et est la raison pour laquelle la largeur des puits quantiques

3. Bien que le confinement soit un effet quantique, le décalage vers le rouge augmente avec la taille des puits. Ceci vient du fait que les contraintes mécaniques à l'interface sont des sources de champs électriques et non de différence de potentiels.

influence l'énergie d'émission. En changeant seulement la taille du puits, un puits quantique d'InGaN émettant originalement dans l'UV peut être calibré pour émettre dans toute la gamme du visible.

1.1.5 Nanoaggrégation

L'existence de « nanoagrégats » riches en indium naturellement formés comme sites de localisation indépendantes des porteurs de charges est encore sujet à débat. Bien sûr, dans un composé ternaire, on peut s'attendre à des fluctuations locales de composition. Cependant, plusieurs groupes ont publié des preuves qu'il se formait des agrégats de taille trop importante pour être le fruit de fluctuations statistiques. [12–14] Les détracteurs de ces groupes argumentent que ce sont les méthodes d'analyse qui génèrent ces agrégats et non la ségrégation naturelle de l'indium lors de la croissance. D'autres groupes réussissent à expliquer la localisation des porteurs et l'émission des puits quantiques sans recourir à l'agrégation de l'indium [15–17] en faisant appel, par exemple, à la nanotexturisation de la structure énergétique ou chaque lien In-N agit comme un piège isoélectronique [11].

L'outil principalement utilisé dans ce débat est la microscopie par transmission électronique (TEM). Des images de TEM montrent clairement l'agrégation de l'indium dans les puits quantiques (figure 1.3), mais *Baloch et coll. 2013* [17] ont avancé l'argument que toutes les études de TEM démontrant l'existence de ces agrégats se faisaient avec une énergie d'accélération (des électrons du faisceau TEM) plus grande que le seuil de déplacement (« knock-on threshold ») des atomes d'indium dans les puits quantiques. Ils ont pu démontrer que, dans leur cas, de la TEM et de l'EELS (« electron energy loss spectroscopy ») avec une tension d'accélération de 120 kV (comparé aux tensions de ≥ 200 kV utilisé jusqu'à présent) n'induisait aucun changement dans la distribution de l'indium et ne révélait aucune agglomération significative de l'indium dans la zone active.

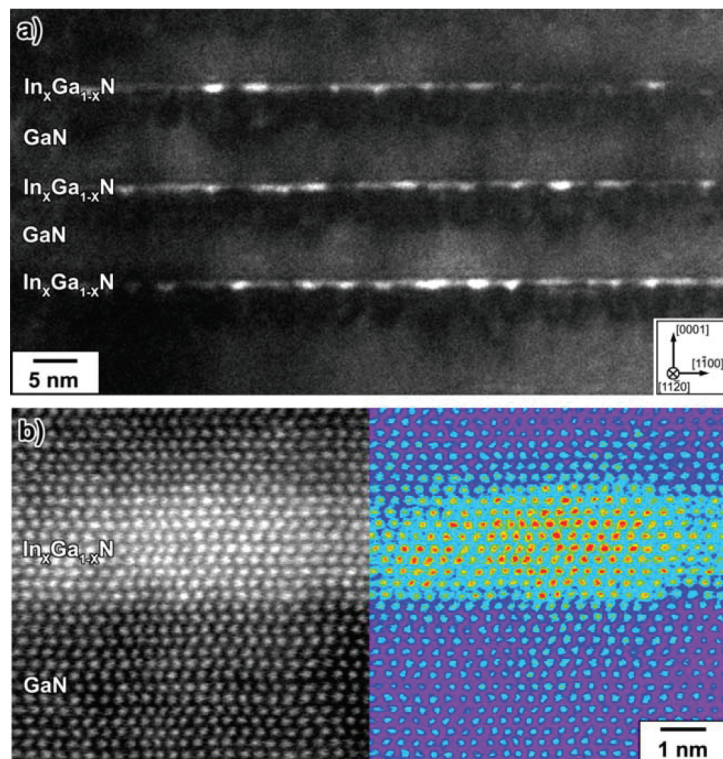


Figure 1.3 – Nanoagrégation de l’indium dans les puits quantiques InGaN/GaN vu par « annular dark-field TEM » ; (a) ADF-TEM de la région active d’une LED ; (b) HAADF-STEM sur un agrégat. Cette image est la propriété de [14].

1.2 Nanofils d'InGaN/GaN

Les nanofils d'InGaN/GaN (« NF » ci-après) sont de composition très semblables aux puits quantiques. Un NF typique mesure autour de 500 nm de long et 50 nm de diamètre. Il consiste en une couche tampon de GaN de 300 nm crue sur le plan (111) d'un substrat de silicium, suivi d'inclusions successives d'InGaN de taille variant entre 3 et 10 nm encapsulées latéralement dans le GaN et séparé verticalement par des barrières de GaN de 5 nm. Une couche « chapeau » de GaN de 150 nm (capping layer) complète l'hétérostructure. Un même nanofil peut posséder de une à dix inclusions d'InGaN. La figure 1.4 montre un exemple typique à trois inclusion.

Nous utilisons le terme « inclusions » au lieu de puits ou points quantiques puisque leur taille est plus grande que la taille critique de confinement sur une dimension (puits quantique) ou sur trois dimensions (point quantique) des porteurs dans le InGaN.

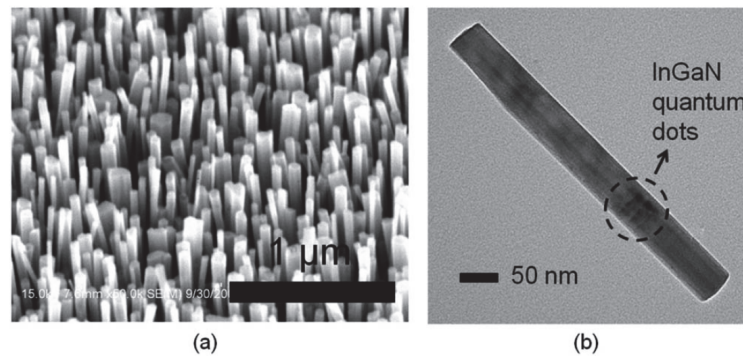


Figure 1.4 – Image SEM et TEM des nanofils d'InGaN/GaN étudiés ; (a) Image SEM des nanofils tels que crûs sur substrats de Si(111) ; (b) Image TEM d'un nanofil typique à trois inclusions. Cette image est la propriété de [18].

1.2.1 Méthode de croissance

En général, les NFs sont crû par épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma radio-fréquence sur substrat de silicium cristallin. Le c-Si est coupé selon son plan (111). Sous les conditions de croissance adéquates, la configuration en NF est spontanément formée. Les NFs utilisés dans cette étude on été crus par le groupe du professeur Zetian Mi du

département de génie électrique de l'Université McGill à Montréal selon les paramètres expérimentaux suivant.

Pour toute la durée de la croissance, une atmosphère riche en azote et une puissance plasma de 400 W sont maintenues dans la chambre de croissance. Le substrat est chauffé à 800°C pour la croissance de la couche tampon de GaN. Un flot d'azote est fixé à 1.0 sccm et la pression du jet de gallium à 6×10^{-8} Torr. Pour les inclusions d'InGaN, la température est abaissée à 550°C pour assurer l'incorporation d'indium. L'encapsulation du InGaN par le GaN est également un processus spontané. La source d'indium est finalement refermée pour la croissance de la couche chapeau de GaN.

La figure 1.4 montre des nanofils alignés verticalement avec une densité de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} et des diamètres de 30 à 50 nm. La croissance sur substrat de silicium ainsi que la formation en nanofil sans catalyseur sont des caractéristiques très appréciables pour le commercialisation de dispositifs utilisant ces NF.

1.2.2 Relaxation des contraintes

Le désaccord de maille entre le Ga et le Si(111) est beaucoup plus faible que pour le couple Ga/Saphir. La distance entre les rangés atomiques dans le Si(111) (voir figure 1.5) est de ($d_1 = 3,325 \pm 0,004$) Å et ($d_2 = 1,920 \pm 0,003$) Å [19]. Néanmoins, des dislocations de désaccord (« misfit dislocations », MD ci-après) pourraient exister et générer des dislocations linéaires se propageant dans le NF parallèlement à l'axe de croissance (« threading dislocations », TD ci-après).

Par contre, plusieurs études démontrent la croissance de NFs d'InN ou de GaN crû sur substrats de silicium (111) ou (001) pratiquement parfaits et exempts de TDs [20–23]. Cette qualité cristalline est expliquée par la relaxation élastique de composés III-nitrures sur des surfaces plus petites ou égales aux surfaces de contact NFs/substrat. Le stress mécanique accumulé par le réseau cristallin des III-nitrures se relaxe latéralement dans le substrats aux abords des bases des NFs. Un MD apparaissant malgré tout se diffuserait de part et d'autre du NF empêchant la propagation de TD dans le NF lui-même.

Les études mentionnées concernent seulement des NFs homogènes binaires sans inclusion ternaires. Dans notre cas, des MDs pourraient émerger à l'interface des inclu-

sions d'InGaN. Cependant, la taille des inclusions et l'encapsulation des l'InGaN par le GaN peuvent nous permettre d'argumenter que le stress sur le réseau cristallin pourrait se relaxer élastiquement, rendant négligeables les champs piézoélectriques et la densité des centres de recombinaison non-radiatifs. Un des buts de la présente étude sera de confirmer ou d'infirmer cet argumentaire.

Notons en passant que l'encapsulation de l'InGaN, combinée à l'improbabilité de la diffusion des porteurs photogénérés dans les barrières de GaN enlèvent les états de surfaces de l'équation, rendant nulle une autre source d'états non-radiatifs.

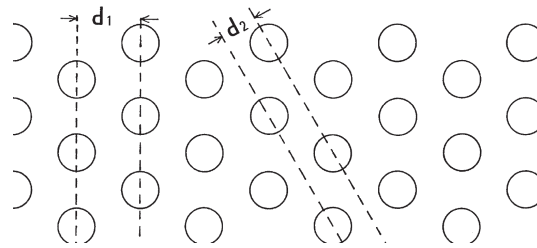


Figure 1.5 – Représentation de l'arrangement atomique typique d'un plan cristallin (111). Cette image est la propriété de [19].

1.2.3 Distribution de l'indium

Nous savons de la section 1.1.5 que les puits quantiques InGaN sont propices aux fluctuations de composition et même, selon certains, à la nanoagrégation due à la ségrégation naturelle de l'indium. Par contre, les puits quantiques exhibent des contraintes mécaniques originaires des TDs qui pourraient affecter l'homogénéité de l'indium. Ayant vu que les NFs sont exempts de ces TDs, nous pourrions penser qu'ils sont également exempt de contraintes mécaniques et s'attendre à une distribution plus homogène de l'indium dans les inclusions. Ce n'est pas le cas.

L'absence de défaut apparents en TEM n'est pas synonyme d'absence de stress mécanique dans les réseaux cristallins. Premièrement, la coalescence de NFs rapprochés peut induire beaucoup de stress dans les matrices de GaN [24]. La coalescence de nanofils se produit lorsque la densité de NFs devient trop grande, i.e. un temps de croissance très

long. La figure 1.4 (a) montre quelques exemples de NFs en coalescence, mais démontre également que la majorité des NFs sont isolés. Nous ne tiendrons donc pas compte de cette source de stress mécanique dans notre étude en supposant un taux de coalescence négligeable.

Deuxièmement, le désaccord de maille entre le GaN et l'InGaN est une autre source de stress. À partir d'images de diffraction de rayons X à haute résolution (HRXRD) et de HRTEM, *Knelang et coll.* [25] ont réussi à calculer la distribution du stress mécanique dans des NFs à deux inclusions crûs dans des conditions similaires aux nôtres.⁴ Du stress, ils calculent directement la distribution de l'indium dans les inclusions. Leurs résultats sont présentés aux figures 1.6 et 1.7. Ils en déduisent une composition plutôt homogène de $(18 \pm 3)\%$ d'indium dans le gros de l'inclusion, avec une couche très comprimée exhibant $(41 \pm 3)\%$ d'indium à l'extrémité supérieure. Cette couche se formerait par ségrégation naturelle de l'indium lors de la croissance. Par contre, leurs images TEM ont été acquises avec des faisceaux électrons accélérés par une tension de 300 kV, soit bien au-dessus de l'énergie de déplacement tels que défini par Baloch *et coll.* [17]. L'énergie élevée du faisceau peut rendre incompatible l'application de leur modèle à des NFs n'ayant jamais subi de TEM à ces tensions.

Finalement, Chang *et coll.* 2010 [18] utilisent des images HRTEM et SEM semblables pour conclure plutôt en un niveau faible de contraintes mécaniques et une distribution d'indium semblables à celle des puits quantiques. Notamment, ils démontrent la présence de nanoagrégats d'indium (voir figure 1.8). Ils déduisent une composition d'indium entre 15 et 25% dans le corps des inclusions avec une composition de $\approx 27,9\%$ d'indium dans des nanoagrégats faisant de 3 à 5 nm de diamètre. Ils dénotent aussi une faible taux de 6% d'indium dans les barrières de GaN. Notre but sera de déterminer avec des techniques non intrusives laquelle de ces deux distributions s'applique le mieux à nos échantillons. Le taux de 27,9% est calculé à partir de la figure 1.8 c). Les fluctuations spatiales de la compositions en font un taux très approximatif qui peut être arrondi facilement à 30%.

4. Il faut toujours conserver la mise en garde en tête lorsque vient le temps de discuter des observations d'un groupe de recherche n'étudiant pas **exactement** les mêmes échantillons.

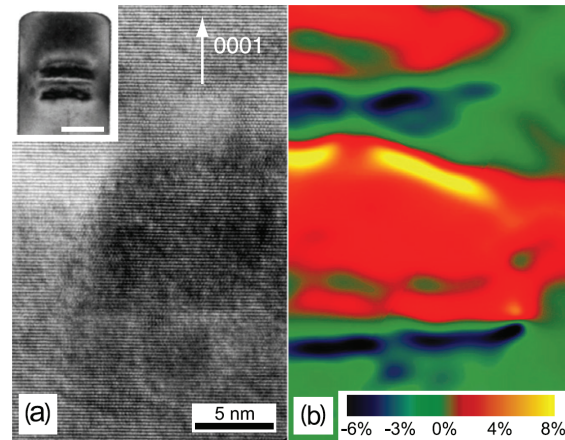


Figure 1.6 – (a) Image HRTEM des inclusions dans les NFs. Le contraste montre la composition en indium (sombre) par rapport à la composition de gallium (claire) (b) Contraintes mécanique de compression dues au désaccord de maille calculées à partir de l’image HRTEM en (a). Pourcentages de compression des liens atomiques dans la direction de croissance des NFs. Cette image est la propriété de [25].

1.3 Photoluminescence intégrée en temps

Comme pour les puits quantiques, l’émission des NFs est contrôlée en majeure partie par la composition en indium des inclusions. Les spectres de photoluminescence intégrée en temps (PL ci-après) montrent typiquement des bandes d’émission larges de plusieurs dizaines de meV et centrées quelque part entre 2 et 2.5 eV. Bien que la composition d’indium permettent théoriquement d’atteindre n’importe quelle énergie d’émission associée au visible (et au-delà), il est rare d’observer des NFs avec une concentration d’indium très différente de 20%, d’où la limitation dans les plages d’émission observées.

Selon ce qui est considéré comme le mécanisme principal d’émission, on peut expliquer différemment la grande largeur de l’émission. Par exemple, pour les puits quantiques, on utilise la recombinaison par effet tunnel de porteurs libres indépendamment localisés sur une grande distribution d’état avec des énergies de localisation différentes [26]. Pour les nanofils, on pourrait par exemple évoquer des effets d’ensemble dû à l’excitation simultanée de plusieurs milliers de nanofils tous sensiblement différents en taille et en composition.

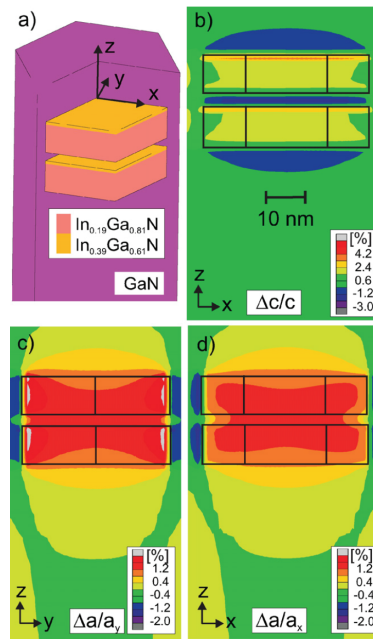


Figure 1.7 – Modélisation de la composition (a) et des contraintes (b,c,d) selon les trois plans géométriques dans les inclusions basée sur les images HRTEM et spectres HRXRD. a_x , a_y et c sont les paramètres de mailles des trois axes de la maille hexagonale telle que définis en (a). Les rapports $\Delta c/c$ définissent la compression (>0) ou l'extension (<0) des paramètres de maille. Cette image est la propriété de [25].

L'émission des puits quantiques d'InGaN/GaN est souvent structurée. Ces structures peuvent être les signatures de différents états localisés, d'états excitoniques ou encore de réplique phononiques dues aux interactions exciton/phonon et peuvent apparaître, ou non, selon l'énergie de l'excitation [6]. La question de la structure est plus délicate avec les NFs. Selon l'échantillon, il est possible d'observer quelques structures à hautes énergies bien que, la plupart du temps, l'émission consiste surtout en une bande large, unique, semblable à celle des puits quantiques.

Cette section servira à mettre en opposition les travaux de deux groupes travaillant sur des échantillons de prime abord très semblables. Les deux groupes arrivent cependant à des conclusions très différentes sur le processus internes jouant le rôle principal dans l'émission radiative.

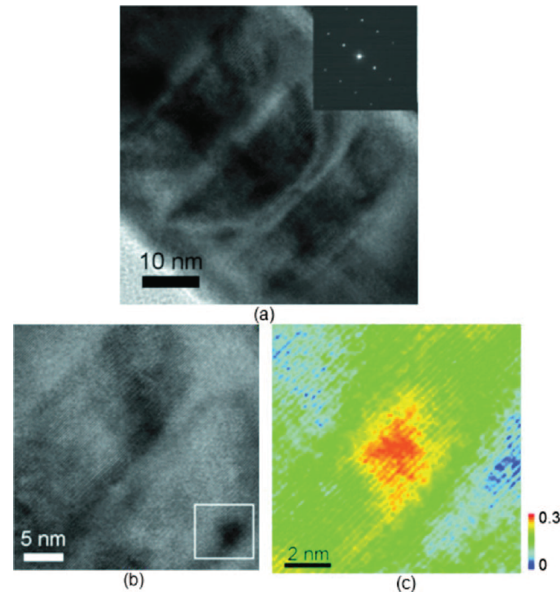


Figure 1.8 – Image HRTEM des NFs de Chang *et coll.* 2010 avec patron de diffraction électronique en (a) de l’encadré en (b). Illustration en fausses couleurs de l’agrégat d’indium encadré en (b). Cette image est la propriété de [18].

1.3.1 Knelangen *et coll.*

Mathias Knelangen et Jonas Lähnemann sont deux chercheurs basés au *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik* à Berlin. Cette sous-section sera basée principalement sur leurs articles respectifs ([25] & [27]).

L’émission mesurée par Knelangen *et coll.* est présentée à la figure 1.9. L’émission est dominée par un pic large de 250 meV centré à 2.30 eV. À partir des mesures et des calculs de la distribution d’indium et de la structure énergétique qui en découle, cette bande d’émission verte est associée à de la recombinaison inter-inclusions à travers les barrières de GaN. La grande énergie de l’excitation (325 nm - 3,81 eV) permet la génération de porteurs dans la matrice et les barrières de GaN, ce qui permet d’observer l’émission à 3,42 eV associée aux excitons libres dans le GaN.

Bien que large, l’émission reste mince comparée à ce que l’on peut voir dans les puits quantiques de haute qualité [28]. On utilise cette observation pour justifier que la composition et la taille des inclusions soient semblables dans tout les nanofils malgré

les différences dans les diamètres observée en TEM. La largeur de 250 meV de la bande d'émission ne serait donc pas un effet d'ensemble.

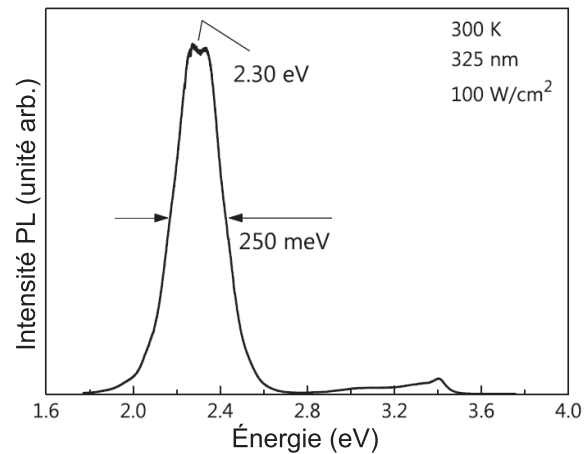


Figure 1.9 – Photoluminescence des NFs d'InGaN/GaN mesurée par Knelangen *et coll.* Cette image est la propriété de [25].

Tirée de la même étude, la figure 1.6 montre aussi que la distribution d'indium dans le corps de l'inclusion est plus homogène que ce à quoi on pourrait s'attendre pour un composé ternaire. La largeur de l'émission ne peut donc pas être attribué à une distribution d'états localisés sur les fluctuations nanoscopiques (agrégats) de la composition d'indium comme c'est le cas pour les puits quantiques.

Les mesures de micro-cathodoluminescence (μ CL) faites sur les mêmes échantillons par Lähnemann *et coll.* mènent à la conclusion que ce sont des fluctuations très localisées de quelques pourcentages de la composition d'indium⁵ ainsi que des fluctuations sur la taille des barrières de GaN qui peuvent expliquer la largeur de l'émission. Ces conclusions viennent du fait qu'ils ont observé des largeurs de l'ordre de 160 meV dans l'émission d'un seul nanofil (en μ CL).

Néanmoins, les effets d'ensemble jouent bel et bien un rôle dans l'émission globale. Les mesures de cathodoluminescence ont montrées une largeur de plus de 400 meV alors que les mesures de μ CL sur différents nanofils ont démontré des largeurs de 160 meV

5. Ce qui n'est pas équivalent à l'agrégation de l'indium.

avec des longueurs d'onde centrales distribuées dans la plage couverte par la mesure d'ensemble (voir figure 1.10).

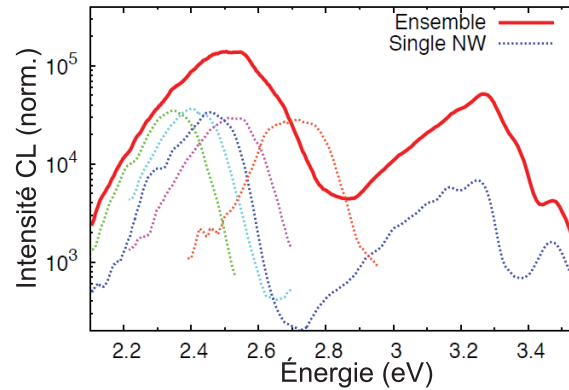


Figure 1.10 – Cathodoluminescence (CL) et μ CL de NFs d'InGaN/GaN mesurées par Lahnermann *et coll.* Cette image est la propriété de [27].

L'étude de la photoluminescence d'un seul NF en fonction de la puissance d'excitation révèle aussi l'influence de l'effet Stark à confinement quantique (QCSE). La dépendance entre la position du maximum d'émission en fonction de la puissance d'excitation suit la même dépendance que pour l'écrantage de la QCSE par des porteurs libres dans les puits quantiques d'InGaN/GaN démontré par Kuroda *et coll.*[29] C'est-à-dire que la relaxation évoquée précédemment aurait été surévaluée et que les champs électriques à l'origine de la QCSE (champs piézoélectrique et champs de polarisation spontanée) sont encore influents dans le mécanisme d'émission. La densité de porteurs photogénérés augmentant avec la puissance d'excitation, l'écrantage de la QCSE augmente également et nous voyons un décalage vers le bleu. Ce décalage est facilement visible à la figure 1.11. Le pic principal subissant le décalage est directement relié au pic d'émission vert de la figure 1.9 et est donc considéré comme le fruit de la recombinaison inter-inclusion. La figure 1.11 (b) montre des pics très fins à grande énergie qui ne sont pas affectés par la puissance d'excitation. L'intensité, les largeurs à mi-hauteur et leur résistance à la puissance d'excitation les décrivent comme une émission de dimensionnalité nulle. Ce serait l'émission de points quantiques formés dans des zones riches en indium de moins d'un nanomètre formés par la fluctuation de la composition. Favorisant les transitions

directes, ces états localisés ne seraient pas affectés par les champs électriques.

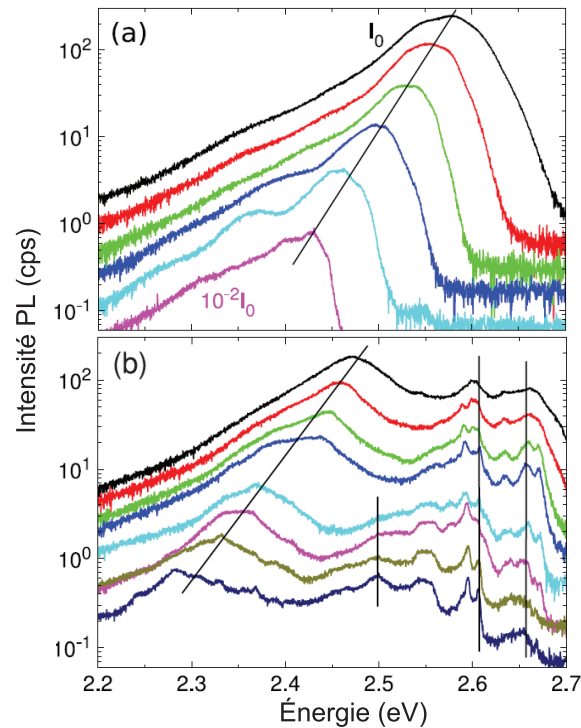


Figure 1.11 – Microphotoluminescence (μ PL) de NFs d’InGaN/GaN mesurées par Lähnemann *et coll.* en fonction de la puissance d’excitation. I_0 étant la puissance maximale à $1,24 \times 10^{13}$ porteurs/cm²/pulse. (a) et (b) montre la photoluminescence de deux NFs différents. Cette image est la propriété de [27].

Il faut noter que ce ne sont pas tous les NFs qui exhibent la signature de ces états localisés (figure 1.11 (a) vs (b)). Les auteurs en déduisent que si l’émission inter-inclusion est présente dans tous les échantillons, certains NFs sont beaucoup plus homogènes que d’autres et que ces états localisés n’apparaîtront que dans les NFs avec des défauts de croissance.

1.3.2 Chang *et coll.*

Y.-L. Chang est un membre du groupe de recherche du professeur Zetian Mi du département de génie électrique de l’université McGill. Le groupe de recherche du professeur Mi se spécialise dans la croissance et la mise en dispositifs des hétérostructures

de type « dot-in-a-wire » à base de nitrures. Leur groupe a déjà démontré la faisabilité d'un dispositif LED à lumière blanche intrinsèque sans phosphore et qui ne montre pas de chute d'intensité à hauts courants d'excitation [4, 5]. Les matériaux étudiés dans ce travail proviennent de leur groupe.

Ils ont fait des mesures de photoluminescence sur plusieurs NFs crûs avec des ratios de flux In/Ga différents. Leurs résultats illustrent bien la relation entre la composition d'indium et l'énergie d'émission. Les pics d'émission de la figure 1.12 sont centrés, de gauche à droite, à 2,0 eV, 2,2 eV, et 2,5 eV. Ces énergies sont associées à des concentrations d'indium moyenne de 25 à 15%. Les largeurs à mi-hauteur varie de 200 à 250 meV.

Notons que l'on observe encore le pic associé aux excitons libres dans le GaN ainsi qu'un large pic entre l'émission principale et le pic du GaN. Cette émission est associée à la présence d'environ 6% d'indium dans la barrière de GaN. Cette indium s'y serait retrouvé par ségrégation de phase lors de la croissance par MBE.

L'étude de l'émission à été effectuée en température avec plusieurs mesures couvrant la plage de 10-300 K. De cette étude, l'auteur calcule une énergie d'activation de 42 meV.

L'émission est attribuée à la recombinaison de porteurs dans les nanoagrégats d'indium tels que ceux repérés à la figure 1.8. La largeur de l'émission est associé à la variation de la composition en indium des nanoagrégats et de la taille des NFs (effet d'ensemble).

1.4 Photoluminescence résolue en temps

La photoluminescence résolue en temps est une méthode qui consiste à analyser la variation de la lumière émise dans les femto, pico, nano ou même microsecondes après l'excitation d'un échantillon par une impulsion laser très courte. La forme de la décroissance et les temps de vie caractéristiques associés donnent souvent de très bons indices quant à la nature de l'émission. Les détails de la méthode seront décrits plus loin.

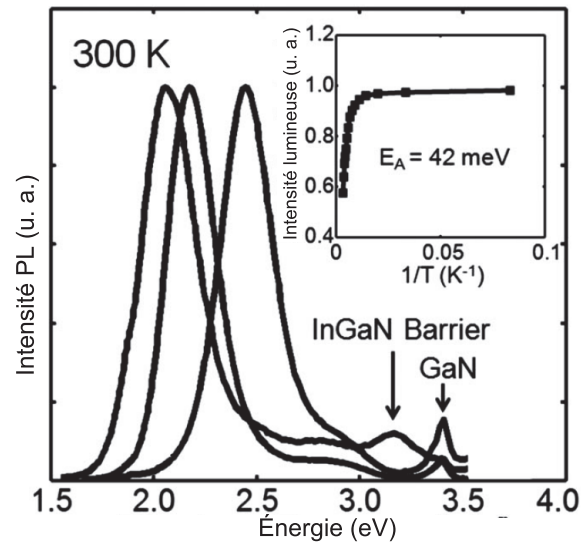


Figure 1.12 – Photoluminescence de trois NFs d’InGaN/GaN émettant dans le vert, le jaune et le orange. Intensité intégrée de la luminescence en fonction de la température dans l’encart. La puissance d’excitation est de $\approx 100 \text{ W cm}^{-2}$ et l’énergie d’excitation 3,81 eV (325 nm). Cette image est la propriété de [18].

1.4.1 Exponentielle étirée

Une des caractéristiques des hétérostructures quantiques à base de nitrures (puits, fils et points quantiques) est la lente décroissance de leur émission. Il n’est pas rare d’observer de l’émission quelques microsecondes après l’excitation.

Pour reproduire ces observations dans les puits quantiques, on a d’abord utilisé le modèle de l’exponentielle étirée [30–32]. Cependant, ces études n’ont observé la décroissance de la PL que sur deux ordres d’intensité. Brosseau *et coll.*[26] montre que l’étude de la PLRT révèle que l’exponentielle étirée échoue à reproduire les mesures sur une plage temporelle plus étendue. Un modèle différent est envisagé.

1.4.2 Loi de puissance

La décroissance en loi de puissance signifie qu’à longs temps, la décroissance obéira à l’équation suivante :

$$\lim_{t \gg 1\text{ns}} I(t) = At^{-\gamma} \quad (1.3)$$

La décroissance en loi de puissance peut apparaître naturellement dans un composé même si le mécanisme de recombinaison principal est très simple. Soient plusieurs mécanismes simples ayant une dynamique exponentielle avec des exposants différents situés sur différents sites dans un échantillon, une mesure d'ensemble de la PLRT révélera une dynamique apparemment en loi de puissance. Cette forme nécessite donc une distribution de charges séparées pouvant interagir entre elles, par exemple, par effet tunnel. Bien que la distribution et la séparation de charges soit toujours nécessaire, selon le mécanisme d'interaction la forme de la distribution peut ne pas être critique pour l'observation d'une loi de puissance. [6]

1.4.3 Lähnemann et al.

Lähnemann *et coll.* ont mesuré la décroissance de la PL de leurs échantillons pendant les premières 900 ns, soit deux ordres de grandeur en intensité.

La décroissance du temps de vie avec la densité d'excitation est interprétée comme une preuve supplémentaire de la prédominance des champs électriques, puisqu'on explique ce comportement par l'écrantage des champs électriques qui mène à la réduction de la séparation de charge, donc à l'augmentation du recouvrement des fonctions d'onde et à un taux de recombinaison plus élevé. Le long temps de vie et le comportement non exponentiel sont attribués à la localisation des charges comme auparavant. Les auteurs concluent donc à des recombinaisons affectées conjointement par les champs piézoélectriques et de polarisation et par la localisation des porteurs dans les fluctuations de la composition du composé ternaire.

1.5 Anisotropie de photoluminescence

L'anisotropie de photoluminescence est une technique qui permet de sonder la polarisation de la lumière émise lors d'une recombinaison radiative. La technique consiste à

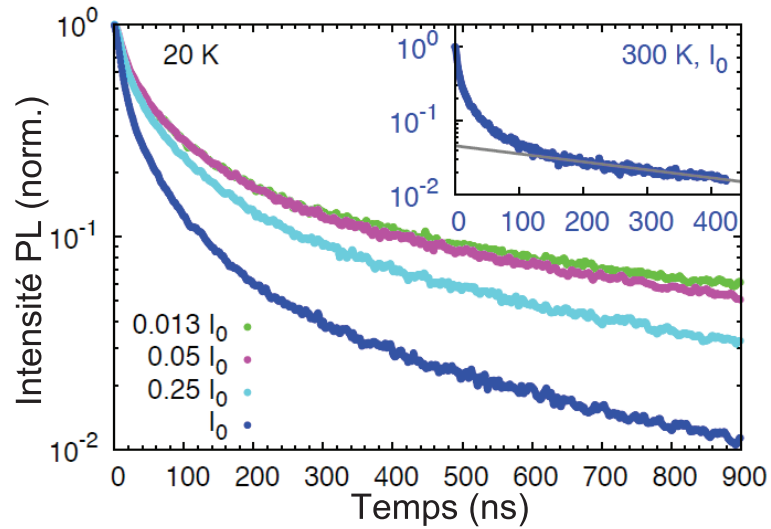


Figure 1.13 – Photoluminescence résolue en temps sur des nanofils d’InGaN/GaN pour plusieurs puissance d’excitation à 20K. PLRT à 300K en encart. I_0 représente la densité maximale d’excitation, soit $I_0 = 1,24 \times 10^{13}$ porteurs/cm². Cette image est la propriété de [27]

mesurer l’émission qui est émise avec une polarisation parallèle et perpendiculaire à la polarisation d’excitation. L’anisotropie, r , se calcule selon l’équation suivante.

$$r = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (1.4)$$

La technique d’anisotropie est souvent utilisée pour étudier la diffusion de fluorophores⁶ dans un composé organique. Le coefficient d’absorption d’un laser polarisé linéairement par un fluorophore est proportionnel à $\cos^2(\theta)$ où θ est l’angle entre le plan de polarisation du laser et le vecteur du moment dipolaire électrique du fluorophore. D’une distribution de dipôles aléatoirement orientés, nous nous retrouvons avec une population de dipôles excités préférentiellement alignés selon le plan de polarisation du laser incident. Si la molécule est immobile, la recombinaison électronique se fera selon le même dipôle et nous aurons $I_{\parallel} = 1$, $I_{\perp} = 0$ et donc $r = 1$. Si, par contre, la molécule peut diffuser, l’orientation du moment dipolaire électrique changera et la recombinaison

6. Molécules organiques émettant de la fluorescence après son excitation, par exemple par une source laser

son radiative produira un photon de polarisation différente de la polarisation incidente et nous aurons $-0.5 \leq r < 1.0$.

Le même principe s'applique à nos nanofils. Supposons que les champs électriques soient présents. Le moment dipolaire électrique dû à la déformation des nuages électroniques par les champs électriques sera parallèle à l'axe de croissance des NFs. Suivant la loi en $\cos^2(\theta)$, seulement les NFs dont l'axe de croissances est parallèle à la polarisation laser auront une grande densité de porteurs photogénérés. Si les champs sont forts, les dipôles de recombinaison seront préférentiellement orientés selon le même axe et $r \approx 1$. Si par contre les champs sont faibles de telle façon que les porteurs puissent diffuser, les dipôles de recombinaison seront aléatoirement orientés avec $r = C$ et $-0.5 \leq C < 1.0$. Plus C approche de 0, moins les champs sont importants dans les mécanismes de recombinaison radiative des porteurs de charge. La variable C devient donc une mesure qualitative de la relaxation des contraintes dans les inclusions d'InGaN.

Dans le cas où les contraintes sont relaxées, les moments dipolaires électriques dans un NF sont aléatoirement orientés et le coefficient d'absorption ne dépendra pas de l'orientation du nanofil par rapport à au plan de polarisation du faisceau laser. L'anisotropie sera complètement nulle.

1.5.1 Chang *et coll.*

Selon leur explication de la recombinaison dans les inclusions, les porteurs photogénérés diffusent librement dans les inclusions jusqu'à leur chute dans un des nombreux puits de potentiels aux sites des agrégats d'indium. Ces agrégats sont aléatoirement distribués dans les inclusions. Ce mécanisme signifie que les dipôles de recombinaison (on supposera que les transitions se font par interaction dipolaire électrique) seront aléatoirement orientés. Par effet d'ensemble, la photoluminescence émise ne devrait pas être polarisée préférentiellement.

1.5.2 Knellingen *et coll.*

Pour Knellingen *et coll.*, les champs électriques ne sont pas à négliger et les porteurs de charges sont donc séparés dès leur création. On retrouvera une grande concentration de porteurs localisée aux extrémités des inclusions et les recombinaisons par effet tunnel à travers les barrières de GaN deviendront plus probables. Ce mécanisme implique que les dipôles de recombinaison sont préférentiellement orientés parallèlement à l'axe de croissance des nanofils. En sondant les nanofils latéralement, nous observerions certainement une composante verticale dominante de la polarisation globale.

Résumé des objectifs

Bien qu'ils étudient des matériaux très similaires, Chang *et coll.* et Knellingen *et coll.* émettent des conclusions très différentes concernant l'émission des NFs d'InGaN. Le point principal du « conflit » est la capacité de la relaxation des contraintes à annuler les champs électriques.

Pour Chang *et coll.*, les champs sont négligeables et les porteurs localisés sur des agrégats d'indium, eux-mêmes aléatoirement distribués dans le corps de l'inclusion.

Pour Knellingen *et coll.*, l'agrégation de l'indium est inexistante et la relaxation échoue à faire disparaître les champs électriques. L'indium est fortement concentré sur une mince couche à l'extrémité des inclusions. Les recombinaisons observées sont des transitions inter-inclusion à travers les barrières de GaN.

Notre travail consistera donc à :

- 1 Vérifier l'existence des nanoagrégats d'indium par une méthode indirecte non-intrusive.
- 2 Vérifier l'importance des champs de polarisation et piézoélectrique dans les NFs.

CHAPITRE 2

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Cette section détaillera les instruments utilisés, ainsi que les manipulations effectuées, en laboratoire. Comme la composition des NFs est très flexible, nous commencerons par détailler la conformation des échantillons que nous avons utilisés durant l'étude. Nous décrirons ensuite la source laser principale (ainsi que les options disponibles pour donner au faisceau les caractéristiques requises), le module de cryogénie et, finalement, les instruments de détection (spectromètre et caméras). Nous finirons par expliquer les particularités propres à chaque méthode d'analyse de la photoluminescence.

2.1 Échantillons

Les échantillons utilisés proviennent du groupe du professeur Zetian Mi du département de génie électrique de l'université McGill.

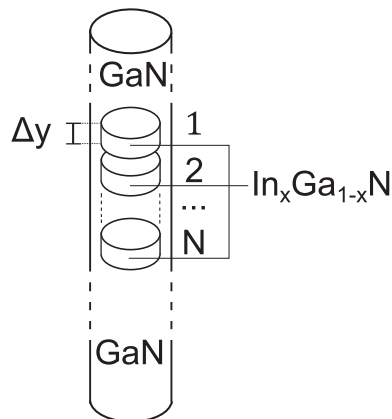


Figure 2.1 – Schéma d'un nanofil typique à N inclusions de taille Δy avec une composition de x .

Tout d'abord, un NF isolé est schématisé à la figure 2.1. Les trois principaux éléments qui peuvent être contrôlés durant la croissance sont la composition d'indium (en variant le ratio des flux In/Ga), la taille des inclusions (en contrôlant les temps d'ouverture de la

Éch.	Δy	N	x
MN520a	11 nm	3	-
MN520b	11 nm	3	+
MN648	8 nm	1	
MN647	3 nm	1	

Tableau 2.I – Paramètre de maille des nitrures binaires à $T=300$ K. x représente la concentration en indium avec le signe + indiquant une concentration supérieure au signe –.

source d'indium) et le nombre d'inclusions par NF.

Nous étudierons quatre configurations différentes de NFs. Elles porteront le nom de MN520a, MN520b, MN648 et MN647. La désignation numérique provient des journaux de laboratoire du groupe chargé de la croissance. Ces quatre configurations sont à leur tour schématisées à la figure 2.2. Leurs caractéristiques sont énumérées plus précisément au tableau 2.I. Bien que la composition d'indium puisse être contrôlée, il est difficile de connaître précisément la composition d'indium dans les inclusions. Les signes + et – du tableau 2.I signifient que l'échantillon MN520b est plus riche en indium que le MN520a. Les compositions seront étudiées quantitativement au moment d'analyser la photoluminescence intégrée en temps.

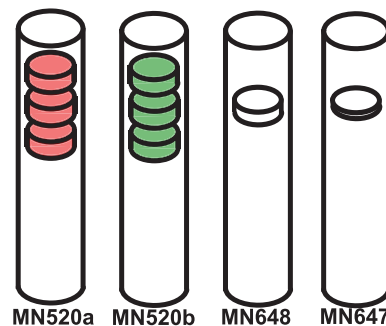


Figure 2.2 – Schéma des quatre configurations de NFs à notre disposition. Les couleurs rouges et vertes signifient simplement une composition d'indium différente.

2.1.1 Sonication et dépôt

Certaines mesures nécessiteront une excitation latérale des nanofils. Ce n'est pas possible dans la configuration de croissance telle que montrée à la figure 1.4 a). Il est possible de coucher les NFs par une méthode consistant à les détacher, par ultrasonication, du substrat de silicium, de les mettre en solution et de faire évaporer la solution sur un substrat.

Les échantillons encore verticaux seront dénotés MNXXXD et les échantillons ayant subi le procédé de dépôt MNXXXC. Par exemple, la dénotation MN648D concerne des nanofils verticaux excités par un laser à incidence essentiellement parallèle à l'axe de croissance, alors que MN648C concerne des nanofils couchés sur un substrat quelconque. Par la nature du procédé, la densité de NFs en configuration C est beaucoup plus faible que pour la configuration D.

Des images AFM révèlent une densité de NFs très irrégulière pour la configuration C, avec des maxima locaux d'environ $1 \text{ NF}/\mu\text{m}^2$. La figure 1.4 a) montre une densité de NFs en configuration D se situant autour de $10^2 \text{ NF}/\mu\text{m}^2$. Le procédé exact et les images AFM sont discutés à l'annexe I.

MN520a

Les échantillons MN520a et MN520b n'étaient pas disponibles en quantité suffisante pour nous permettre de les soniquer. Les mesures concernant une configuration C de nanofils à trois inclusions ont plutôt été faites sur un échantillon présentant la même configuration de nanofils, mais qui a été crû un an plus tard que les échantillons initiaux, donc sur une gauffre totalement différente. Ayant la même configuration, cet échantillon porte la même dénomination, « MN520 », mais nous savons que les propriétés optiques sont très sensibles aux conditions de croissance. Pour ne pas se confondre avec les échantillons MN520a et MN520b, nous nommerons ce nouvel échantillon MNX520C ou MNX520D selon que nous traitons de l'échantillon soniqué ou non.

Ce nouvel échantillon ne sera uniquement concerné que lorsque nous étudierons l'émission d'échantillons soniqués au chapitre 4 et, particulièrement, au chapitre 5. Le

substrat du MNX520C consiste en une couche de SiO₂ de 100 nm d'épaisseurs posée sur du c-Si.

2.2 Instrumentation

Toute analyse de la photoluminescence nécessite au moins trois éléments de base : la source laser, la cryogénie et la détection.

2.2.1 Source laser

Le laser utilisé est un Mira 900P de Coherent pompé par un Verdi V-10 à 10 W. Le Mira 900P est un laser Ti :Sapphire accordable entre 700 et 850 nm pouvant être pulsé à un taux naturel de 76 MHz avec des impulsions de durée < 2 ps. La puissance en CW (mode continu) est de 1,8 W et la puissance rms en mode β -Lock (mode pulsé) est de 1,1 W. Les puissances peuvent varier de jour en jour et se dégradent avec le temps entre deux entretiens du laser, mais les valeurs indiquées sont des valeurs typiques tout à fait raisonnables.

Le taux de répétition peut être abaissé à 4,76 MHz et jusqu'à 18,5 kHz par un sélecteur d'impulsion. Le sélecteur d'impulsion (« pulse picker ») utilise une cellule de Bragg déposée sur un plateau piézoélectrique connecté à une source RF. Les ondes de pression propagées dans la cellule de Bragg lorsque le plateau piézoélectrique reçoit le signal RF créent un réseau de diffraction, déviant une partie du faisceau (ordre 1 de diffraction) et lui permettant de continuer le trajet. La partie du laser non-diffractée est absorbée par les parois internes du sélecteur. Le taux de l'émetteur RF détermine la réduction du taux de répétition du laser. Même si le taux d'efficacité de la cellule de Bragg est d'environ 50%, beaucoup d'impulsions ne seront pas diffractées par la cellule et seront absorbées dans le sélecteur. La puissance de sortie est donc proportionnelle au taux de répétition du sélecteur. Par exemple, du 1,1 W émis en β -Lock, 35 mW sortent du sélecteur à 4,76 MHz (une impulsion sur seize).

Finalement, l'énergie du laser n'est pas suffisante pour générer des porteurs libres dans le GaN, ni l'InGaN si la composition d'indium ne dépasse pas 55,5%. Il faut donc

générer la seconde harmonique de notre faisceau pour multiplier par deux l'énergie des photons, de façon à générer des porteurs dans l'InGaN avec une composition d'environ 20%. Le SHG (« second harmonic generator ») concentre le faisceau sur un cristal de triborure de lithium (LBO), un cristal non linéaire, dont l'interaction entre le faisceau et l'ordre deux de sa polarisation permet de convertir une partie du faisceau en sa deuxième harmonique (fréquence doublée)[33]. Un miroir dichroïque sépare le faisceau doublé du faisceau original. La plage de longueur d'onde maintenant accessible atteint 350 à 425 nm. Dans les faits, nous ne descendrons jamais plus bas que 365 nm. La puissance à la sortie du SHG est de l'ordre de $450 \mu\text{W}$.

Notons qu'à cette énergie ($365 \text{ nm} \approx 3,40 \text{ eV}$), tous les porteurs sont générés par les inclusions puisque les photons n'ont pas assez d'énergie pour permettre aux porteurs de franchir la barrière de la bande interdite du GaN ($E_g^\Gamma = 3,51 \text{ eV}$). En négligeant les mécanismes à deux photons (qui sont extrêmement peu probable aux puissances qui nous concernent), la matrice de GaN est complètement inerte.

2.2.2 Cryogénie

Les échantillons sont montés sur un support en cuivre et maintenu en place par des bandelettes de teflon. Deux cryostats à cycle d'hélium fermé ont été utilisés. Le premier est un cryostat à gaz d'échange et le second un cryostat à doigt froid. Dans les deux cas, un thermocouple permettait de connaître la température du substrat qui pouvait atteindre jusqu'à 14 K. Une platine reliée à un contrôleur de température permettait de fixer la température de l'échantillon de 14 à 291 K.

2.2.3 Détection

Le spectromètre utilisé est le troisième étage d'un spectromètre Trivista 555 de Princeton Instruments. Chaque étage a une longueur focale de 50 cm et est doté d'une tourrelle de trois réseaux de diffraction. Le réseau que nous avons utilisé est un réseau gravé à 600 traits/mm avec une longueur d'onde de miroitement de $1,0 \mu\text{m}$.

Les spectres ont été captés par une caméra CCD Pixis 256 également de Princeton

Instrument. La Pixis 256 est une CCD de 1024×256 pixels refroidie à 196 K par effet Peltier. L'ensemble Trivista/Pixis a été calibré en longueur d'onde avec l'émission d'une lampe spectrale au néon et en intensité avec l'émission d'un filament de tungstène contrôlé en température. L'émission de la lampe spectrale est comparée aux données du NIST et l'émission du tungstène avec l'émission théorique d'un corps gris.

Les mesures avec résolution temporelles ont plutôt été prises avec une diode ultrarapide SPAD (« single photon avalanche diode ») PDM Series de Micro-Photonics Device. Les SPADs ont un taux de détection de près de 50% à 550 nm et une résolution temporelle d'environ 50 ps¹ [34].

2.2.3.1 Calibration en longueur d'onde

Le spectre du néon a été mesuré plusieurs fois en faisant varier la taille de la fente d'entrée du spectromètre. Les données obtenues nous permettent de tirer quelques conclusions sur les propriétés de notre système.

Premièrement, un rapide coup d'oeil au spectre de la figure 2.3 nous montre qu'il y a un léger décalage entre les données du NIST et nos propres données. Ce décalage semble constant sur toute la plage des longueurs d'onde étudiée. En effet, on voit qu'en décalant nos données de 1,3 nm vers les basses longueurs d'onde, l'accord entre les valeurs du NIST et les nôtres devient excellent. Le décalage est le même pour toutes les fentes d'entrée essayées. Cet étalonnage défectueux n'est pas critique et peut être compensé numériquement à posteriori.

Avec ce décalage pris en compte, le spectre de néon nous permet aussi d'évaluer la résolution de notre système de détection en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre. La figure 2.4 montre l'évolution de la ligne 724,51 nm du néon avec la largeur de la fente d'entrée. Nous nous servons d'une interpolation par spline cubique (fonction MATLAB « spline.m ») pour lisser le profil de la raie de façon à pouvoir en extraire manuellement la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM). La figure 2.5 montre la relation entre la largeur de fente et la largeur de la raie.

1. Limité par le temps entre l'absorption d'un photon, la cascade d'électrons et la mesure de l'avalanche d'électrons par l'électronique de la SPAD.

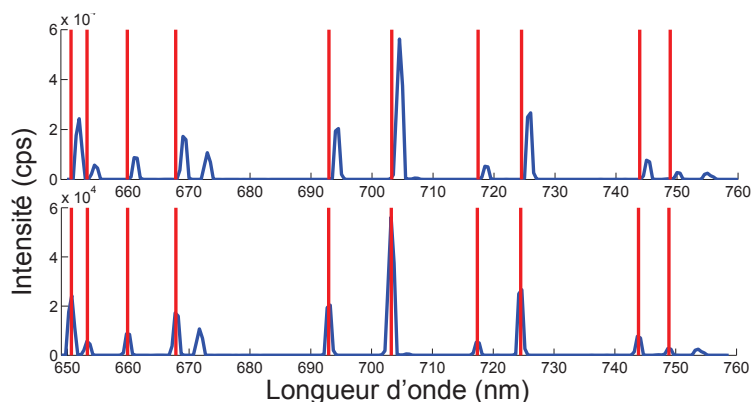


Figure 2.3 – Spectre du néon pris avec la caméra Pixis256 montée sur un étage du spectromètre Trivista 555 avec une fente d’entrée de $10\mu\text{m}$. Les lignes rouges représentent la position théorique des lignes du néon selon le National Institute of Standards and Technologies (NIST). Le premier graphique présente le spectre brut alors que le second présente le même spectre avec un décalage de $1,3\text{ nm}$ appliqué manuellement à l’ensemble du spectre.

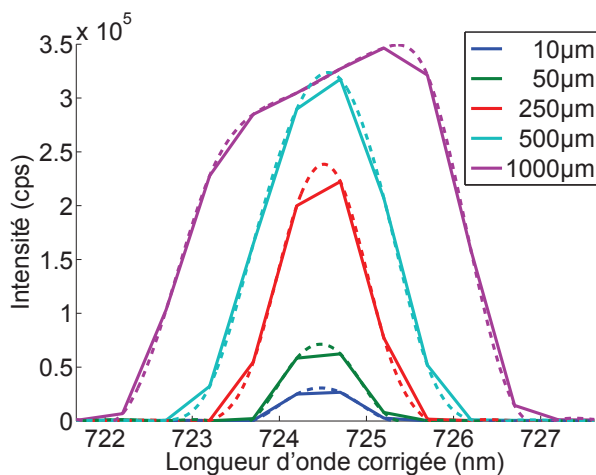


Figure 2.4 – Profils de la raie $724,51\text{ nm}$ du néon pour les différentes largeurs de la fente d’entrée indiquée en légende. Les pointillés représentent l’interpolation du spectre à plusieurs longueurs d’onde intermédiaires.

De la relation de la figure 2.5, nous pouvons estimer la résolution de notre système à $\approx 12\text{ \AA}$ avec la fente à $500\mu\text{m}$. L’ordonnée à l’origine montre la résolution limite de notre système comme étant à un peu moins que $1,0\text{ nm}$. Puisque la précision en longueur

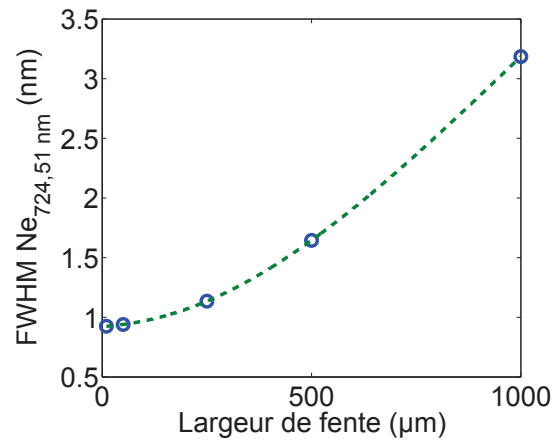


Figure 2.5 – FWHMs de la raie 724,51 nm du Ne mesurés manuellement à partir des courbes pointillées de la figure 2.4. La courbe pointillée verte est une interpolation des données.

d'onde n'est pas cruciale et que l'intensité de l'émission pourrait être un problème pour certains échantillons, nous utiliserons des fentes de $500 \mu\text{m}$ pour toute l'étude, à moins que ce ne soit mentionné spécifiquement.

2.2.4 Calibration en intensité

L'effet de la calibration en intensité sera discuté au chapitre 3. Nous nous contenterons, ici, de présenter les courbes de réponse du spectromètre trivista et de la caméra Pixis.

Sachant que la photoluminescence que nous observerons se situera probablement dans la plage de 2,0 à 2,5 eV (495 à 620 nm) les figures 2.6 et 2.7 prédisent que la courbe de calibration en intensité devrait être très influente sur l'aspect final des profils de photoluminescence.

2.3 PL

Une mesure de PL est très simple lorsque les éléments mentionnés sont en place (source laser, cryogénie, détection). La mesure consiste à focaliser la source laser sur

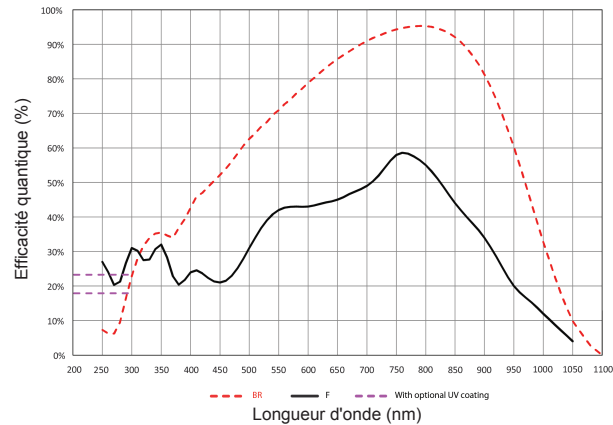


Figure 2.6 – Efficacité quantique de la caméra Pixis 256 de Princeton Instrument. Tirée du site web de Princeton Instrument. La courbe noire représente la caméra utilisée dans le laboratoire.

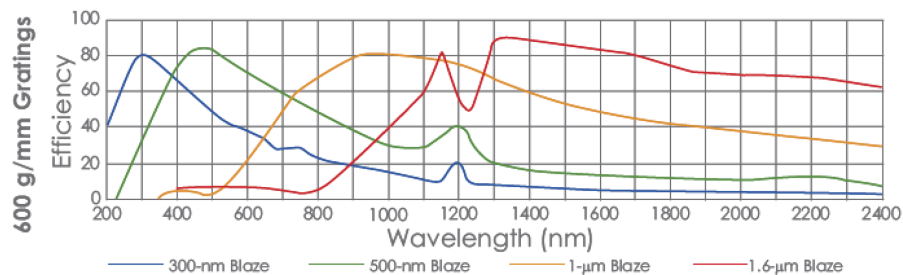


Figure 2.7 – Efficacité des réseaux gravés du spectromètre Trivista 555 de Princeton Instrument. Le réseau utilisé miroite à 1,0 nm. Le réseau utilisé dans cette étude miroite à 1,0 μ m. Image tirée de [35], mais fournie par Princeton Instrument.

l'endroit de l'échantillon que nous voulons étudier et de recueillir l'émission en s'assurant que nous recueillons l'émission venant de la zone illuminée sur l'échantillon. Nous avons utilisé des lentilles avec des longueurs focales de 15 et 10 cm pour les lentilles d'excitation et de collecte respectivement.

L'émission est ensuite conduite vers le spectromètre. Avant de la focaliser de nouveau dans la fente d'entrée par une lentille de 10 cm de focale, nous filtrons les hautes énergies par un filtre passe-bas à 420 ou 470 nm selon le cas. Ce filtre tue la diffusion très intense du laser qui éblouirait complètement nos détecteurs (Pixis et SPAD).

Une routine MATLAB faisant appel au programme de contrôle de la caméra Pixis permet de recueillir le spectre numériquement. Du capteur 2D, nous passons à un spectre 1D en intégrant l'intensité des pixels d'une même colonne. Les images 2D peuvent servir à sonder la taille du faisceau d'excitation sur l'échantillon. Ces images sont particulièrement intéressantes lors de problèmes d'intensité sur les SPADs ou pour des mesures de μ PL. Le diamètre mesuré pour le faisceau est d'environ $30\mu\text{m}$ (variabilité de 30% d'une mesure à l'autre) pour une surface d'excitation de $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$. Avec la densité de NFs de 10^{10} cm^2 montré à la figure 1.8 qui est sensiblement constante entre les échantillons de configuration D, nous pouvons estimer qu'une mesure de photoluminescence représente l'émission globale d'environ 70 000 NFs. Nos mesures sont donc, hors de tout doute, des mesures d'ensemble.

2.4 PLRT

Avec l'électronique moderne, il est pratiquement impossible d'observer en temps réel la décroissance de la photoluminescence après un seul évènement d'excitation. Les appareils de mesures avec résolution temporelle deviennent généralement « aveugles » dans les quelques nanosecondes suivant un évènement de détection. C'est ce qu'on appelle le temps mort électronique. En se basant sur l'hypothèse qu'une excitation de l'échantillon par une impulsion laser aura le même profil temporel que l'excitation du même échantillon par l'impulsion suivante, la TCSPC, pour « time correlated single photon counting », résout ce problème en bâtissant un histogramme du nombre de photons détectés en fonction du temps.

TCSPC en théorie

Naïvement, cette méthode consiste à chronométrer le temps entre l'arrivée d'une impulsion laser sur l'échantillon et la détection d'un photon par la SPAD. Le chronométrage doit être précis et l'impulsion laser, ainsi que la détection, n'étant pas totalement ponctuel (l'impulsion a une durée de l'ordre de 2 ps), il faut des façons de déterminer précisément quand commencer (signal START) et arrêter (signal STOP) le chronomètre.

Tout ceci doit se faire au taux de répétition du laser, soit plus de 4,76 millions de fois par seconde.

La méthode fonctionne sur le principe qu'à une impulsion laser doit être associé au plus un évènement de détection. Une impulsion laser déclenche le signal START et le chronomètre s'active. Aussitôt que le signal STOP est déclenché, le chronomètre s'arrête et le détecteur devient aveugle jusqu'au prochain signal START. On ajoute un compte à l'histogramme dans le canal temporel correspondant au temps mesuré par le chronomètre. Le processus recommence jusqu'à ce que l'histogramme exhibe le même profil qu'une émission unique, s'il avait été possible de la capter dans son intégralité.

Un signal START n'est pas toujours associé à un signal STOP. Pour une impulsion donnée, il se peut que la SPAD ne détecte aucun photon. C'est préférable ainsi. Pour que l'histogramme ressemble le plus possible au profil d'une émission unique, il faut que la probabilité de détection de plus d'un photon par excitation soit nulle. Si deux photons pouvaient être détectés dans un même évènement, seulement le premier arrivé déclencherait le signal STOP et le second serait perdu. Les photons émis à court temps seraient fortement favorisés et le profil observé à l'histogramme serait biaisé par cet effet appelé « pile-up ». Ceci implique que la probabilité de détection d'un photon seul ne doit pas être de 100%. Deux signaux START peuvent donc être détectés consécutivement et, alors, le chronomètre ne fait que se remettre à zéro sans inscrire de point à l'histogramme. En pratique, pour éviter le « pile-up effect », il faut maintenir le taux de détection à moins de 5% du taux de répétition du laser.

Finalement, il faut s'assurer que le taux de répétition du laser soit suffisamment faible pour que l'émission de l'échantillon ait pu s'atténuer grandement avant une nouvelle excitation. Autrement, le profil qui sera mesuré au final sera une convolution de plusieurs sections de la décroissance de la PL.

TCSPC en pratique

Avant le doublage en fréquence du faisceau d'excitation, une pellicule semi-transparente en réfléchit une faible partie vers une photodiode ultrarapide au silicium. La détection de la diode est notre signal START. Le signal STOP est émis par la SPAD, montée sur le

spectromètre, qui détecte un photon émis de l'échantillon. L'analyse des signaux START et STOP, ainsi que le chronométrage du temps entre les deux signaux est fait par un HydraHarp400 de PicoQuant GmbH.

Le HydraHarp400 est un module multicanal pouvant recevoir des signaux électroniques de plusieurs éléments de détection comme les tubes photomultiplicateurs, les diodes à avalanche, les diodes au silicium ou les galettes de microcanaux (MCP - multi-channel plate). Chacun des signaux sera analysé par un canal différent possédant chacun un discriminateur à fraction constant (CFD) et un convertisseur temps-digital (TDC). Les CFDs permettent d'associer à un temps très précis l'arrivée de signal avec un profil temporel relativement large. Contrairement à un discriminateur linéaire, les CFDs associeront le même temps à deux signaux de profil identiques, mais d'intensité différentes. Les TDCs prennent le signal de déclenchement provenant de CFDs et les convertissent en valeur de temps numérique. La comparaison des données provenant des TDCs des lignes START et STOP permettent d'obtenir la valeur temporelle recherchée. [36] Le HydraHarp400 inclut aussi le calcul des délais associés au temps de parcours des photons, par exemple, entre la photodiode START et l'échantillon.

Étant situé sur des canaux différents, le signal STOP n'est pas affecté par le temps mort de 80 ns du TDCs du canal du signal START. Un signal START peut donc être enregistré peu de temps après le un signal STOP.

Pour les échantillons les plus lumineux, il sera nécessaire d'utiliser un filtre neutre (OD) devant le spectromètre pour réduire le taux de détection.

La résolution temporelle atteignable par le système HydraHarp/SPAD est limitée par la fonction de réponse instrumentale du système. Cette fonction de réponse (IRF) est la forme que prendrait l'histogramme d'une impulsion infiniment courte mesurée par l'instrument. Pour notre système, il se trouve que la contribution majeure à l'IRF est le temps que prend la SPAD pour transférer le signal photonique en impulsion électrique. Ce temps dépend grandement de la longueur d'onde du photon.[37] La figure 2.8 montre cette dépendance.

Comme pour l'expérience de photoluminescence intégrée en temps, une bibliothèque de fonction MATLAB permet de contrôler le HydraHarp400 à travers une routine MAT-

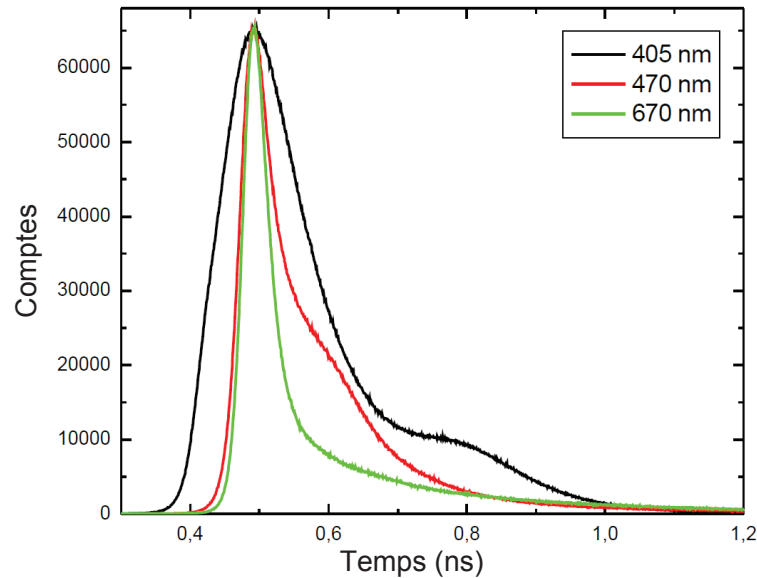


Figure 2.8 – Fonction de réponse instrumentale du système HydraHarp400/SPAD de MPD pour des impulsions laser de 55, 56 et 32 ps respectivement pour les longueur d’onde de 405, 470 et 670 nm. Cette image est la propriété de [37].

LAB par communication USB.

Plus l’intensité lumineuse recueillie par la SPAD est grande (toujours sous 5% du taux de répétition du laser), plus l’histogramme sera complet et le S/N sera élevé. Si un échantillon émet faiblement, il faut pallier en laissant l’histogramme se construire plus longtemps. Les temps d’accumulation typiques sont de 30 à 60 min. Des mesures de plus de 60 min sont inutiles pour plusieurs raisons. Pour que la mesure soit la plus juste possible, les fluctuations en intensité du laser doivent être tenues à un minimum. Une mesure de plus de 60 minutes augmente les chances de fluctuations du laser dans une même mesure. Le rapport S/N augmente en fonction de la racine du nombre de signal STOP reçu. Après 60 minutes d’acquisition, l’amélioration du S/N avec le temps devient trop faible pour la peine. Pour une intensité d’émission de l’ordre de 1×10^3 cps (qui est atteint relativement facilement pas tous les échantillons), une mesure de 60 minutes donne déjà des mesures très claires, amplement suffisantes.

2.5 Anisotropie de photoluminescence

L'anisotropie de photoluminescence peut être effectuée en mode intégré ou résolu en temps selon les mêmes procédés décrits dans les deux sections précédentes. Pour contrôler la polarisation de l'excitation et sonder la polarisation de l'émission, des polariseurs linéaires sont ajoutés dans le parcours directement après le doubleur de fréquence et juste avant l'entrée du spectromètre, après les filtres neutres ou passe-bas.

L'excitation possède déjà une polarisation verticale à la sortie du doubleur de fréquence. Par contre, pour combattre toute anisotropie qui pourrait être intrinsèque au système, nous utiliserons des polarisations de $+45^\circ$ et -45° que nous appellerons polarisation droite (D) et gauche (G) respectivement. Chaque mesure d'anisotropie consistera en quatre mesures où les polarisations d'excitation et de détection seront fixées à DD, DG, GG et GD. L'intensité parallèle ($I_{\parallel}(t)$ dans l'équation 1.4) sera l'addition des mesures DG et GD, tandis que l'intensité perpendiculaire sera l'addition des mesures DD et GG. Il faut faire attention à la position et l'orientation des miroirs du chemin optique lors de l'attribution des intensités parallèles et perpendiculaire pour des polarisations à $\pm 45^\circ$. Par symétrie, une orientation jugée droite peut être jugée gauche après réflexion sur un miroir à 45° . La figure 2.9 montre le trajet optique d'un faisceau de polarisation D de polariseur de contrôle jusqu'à la caméra SPAD. Pour réduire d'avantage l'anisotropie intrinsèque du système, aucune lame retardatrice n'a été utilisée pour transformer la polarisation naturelle verticale en polarisation $\pm 45^\circ$.

La difficulté d'une mesure d'anisotropie réside dans le caractère absolu de la comparaison entre quatre mesure de PLRT. Une photodiode reliée à un picoampèremètre recueillant une partie du laser déviée par une lame de verre posée au niveau du polariseur surveille la puissance d'excitation durant toute la mesure. Cette diode nous permet de nous assurer de la constance du laser et de normaliser les courbes de PLRT polarisée qui permettront de calculer l'anisotropie de l'émission. Idéalement, cette photodiode entrerait en fonction à chaque fois qu'une mesure de TCSPC est lancée. Si des fluctuations de plus de 15% de la puissance du laser étaient détectées, la mesure est recommencée. Dans les faits, la lame de verre permettant de dévier une partie du faisceau vers la diode

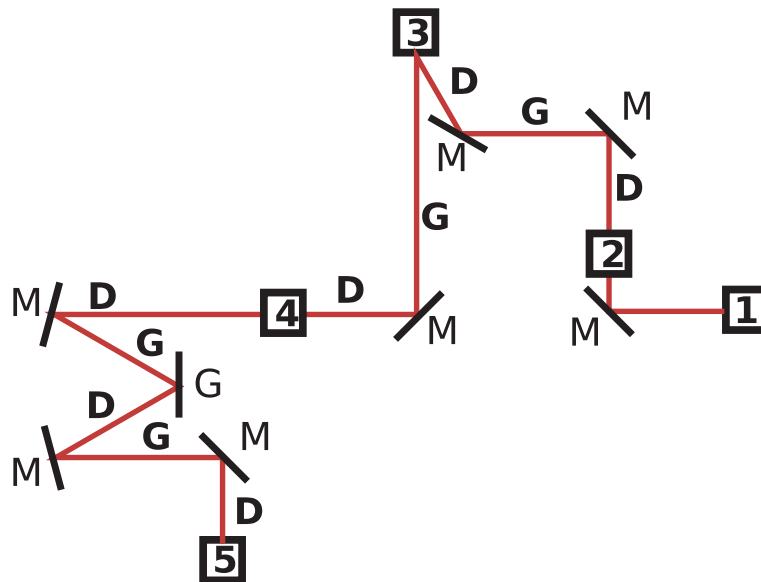


Figure 2.9 – Trajet optique et polarisation d'un faisceau dans une mesure d'anisotropie. 1-SHG ; 2-Polariseur de contrôle ; 3-Échantillon ; 4-Polariseur d'analyse ; 5-SPAD. Les M dénotent des miroirs métalliques et le G dénote le réseau de diffraction.

occasionnait des pertes d'intensité importantes. Lorsque l'intensité de l'émission posait problème, cet outil de diagnostic était un des premiers sacrifiés. Par contre, pour des mesures de 60 min, le laser était facilement stable en intensité à l'intérieur de fluctuations de quelques pourcents.

CHAPITRE 3

PHOTOLUMINESCENCE INTÉGRÉE EN TEMPS

Ce chapitre présentera nos résultats sur l'analyse de la photoluminescence intégrée en temps des échantillons présentés au chapitre précédent. Nos observations seront confrontées aux mesures similaires faites par Chang *et coll.* et Knelangen *et coll.* dont les résultats et les conclusions ont été présentés à la section 1,3.

3.1 Traitement des spectres

Un spectre brut n'est pas nécessairement représentatif de l'émission réelle d'un NF. Comme il a été mentionné, les fonctions de réponse du spectromètre et de la caméra Pixis256 peuvent modifier le profil de l'émission. Les courbes de calibration en intensité et en longueur d'onde nous permettront de relier le spectre observé au spectre réel d'émission.

3.1.1 Calibration en longueur d'onde

La calibration en longueur d'onde a déjà été traitée à la section 2.2.3.1. Nous y avons observé étalonnage en longueur d'onde décalé de 1,3 nm et conclu une résolution de 1,2 Å avec des fentes de 500 μm. Lorsque la grande largeur de l'émission sera confirmée, nous pourrions affirmer que la résolution amène une précision tout à fait suffisante pour nos mesures.

3.1.2 Calibration en intensité

La courbe de calibration en intensité a été obtenue en comparant l'émission directe d'un filament de tungstène contrôlé en température par un pyromètre optique avec l'émission théorique du tungstène aux mêmes températures, donnée par le code *emiw.m*.

La figure 3.1 a) présente les courbes brute et corrigée de la photoluminescence du MN648D à 291 K. La grande différence apportée par la calibration est un décalage de

(63 ± 5) meV de l'énergie maximale. La partie b) de la même figure permet de constater que la largeur du spectre n'est pas notablement affectée par la calibration. Le profil est légèrement symétrisé en favorisant l'intensité des hautes énergies.

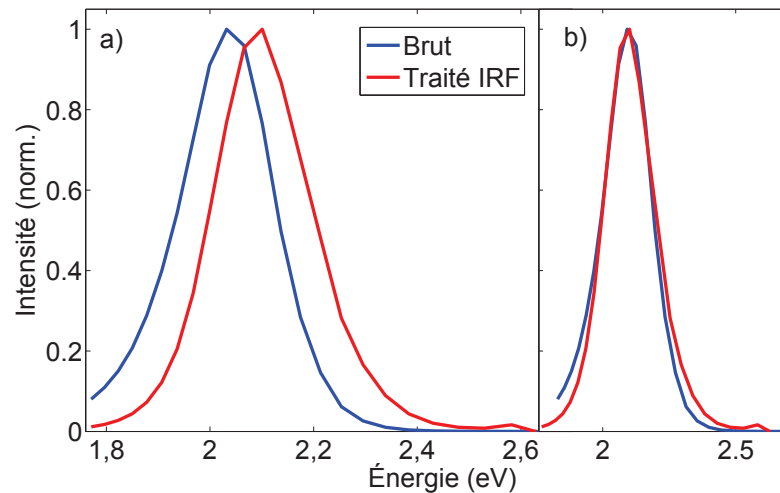


Figure 3.1 – En a), spectre de luminescence du MN648D à 291 K. Excitation à 375 nm. La courbe bleue représente le spectre brut tel que recueilli par la caméra Pixis256 et la courbe rouge représente le spectre final lorsque la courbe de calibration en intensité est appliquée à la courbe brute. En b), spectres de a) superposés.

Tout spectre de photoluminescence présenté dans ce travail sera le spectre traité par la même courbe de calibration en intensité dont l'effet a été illustré à la figure 3.1.

Finalement, lorsque nécessaire, un lissage à 3 points suivi d'une interpolation par spline cubique est effectué pour les courbes présentant un rapport S/N trop faible. Le lissage n'est pas appliqué à toutes les courbes puisque, sans changer dramatiquement la position du maximum ni la largeur du spectre, il modifie légèrement le profil de l'émission (voir figure 3.2).

3.2 Résultats

La section suivante présentera les spectres de photoluminescence de nos 4 échantillons en configuration D et C ainsi qu'à température pièce et température cryogénique.

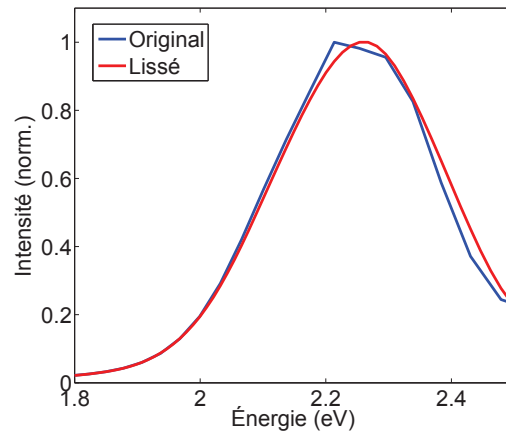


Figure 3.2 – Effet du lissage à 3 points sur le spectre du MN647D à 17 K.

De chaque spectre seront extraits la longueur d'onde du maximum d'émission ainsi que sa pleine largeur à mi-hauteur. Ces données seront prélevées manuellement des spectres puisque le type de profil (Gauss, Lorentz, Voigt, etc.) reproduisant les mesures est incertain. Néanmoins, étant donnée l'apparente symétrie des spectres, nous essaierons d'y ajuster un profil gaussien.

	MN648D		MN647D		MN520aD		MN520bD	
	29 K	291 K	17 K	291 K	23 K	291 K	31 K	291 K
$E_{max}(\pm 0,005 \text{ eV})$	2,101	2,101	2,254	2,254	2,095	2,089	2,274	2,288
FWHM ($\pm 10 \text{ meV}$)	230	214	330	310	320	320	280	410

Tableau 3.I – Propriétés physique de la photoluminescence des quatre échantillons. Les incertitudes viennent de l'extraction manuelle des positions du maximum et de mi-hauteur de chaque courbe des figures 3.3 à 3.6.

Des figures 3.3 à 3.6, on voit que la position du maximum d'émission n'est pas affectée pas la température. Comme il est écrit au tableau 3.I, les positions des maximums à basse et haute températures se recoupent pour chaque courbe dans leur plage d'incertitude.

À l'exception de l'échantillon MN520bD, le profil général ainsi que la largeur à mi-hauteur semblent pareillement indépendants de la température, sauf pour ce qui est

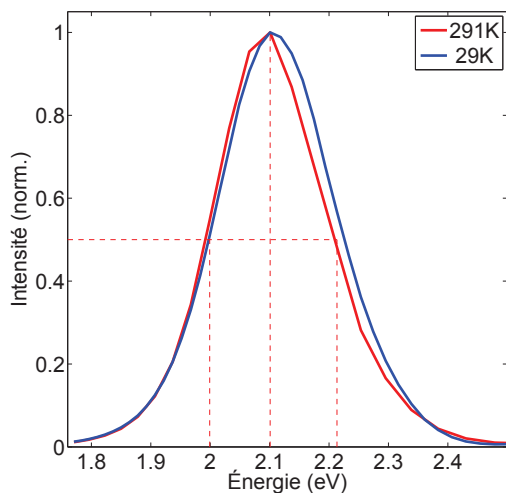


Figure 3.3 – Photoluminescence du MN648D à 29 K et 291 K pour une excitation à 377 et 366 nm respectivement. Les pointillés mettent en évidence les points utilisés pour extraire la longueur d’onde du maximum et la largeur à mi-hauteur.

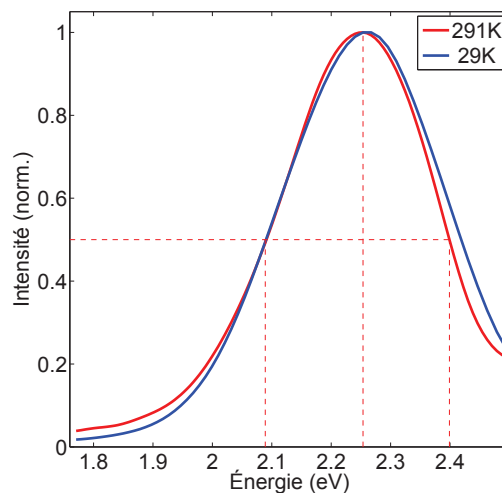


Figure 3.4 – Photoluminescence du MN647D à 17 K et 291 K pour une excitation à 377 et 390 nm respectivement. Les pointillés mettent en évidence les points utilisés pour extraire la longueur d’onde du maximum et la largeur à mi-hauteur.

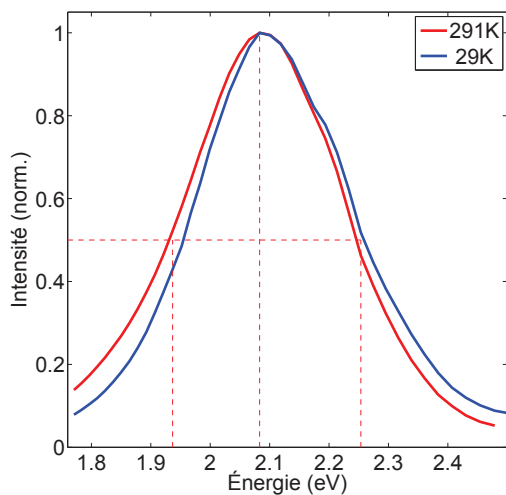


Figure 3.5 – Photoluminescence du MN520aD à 23 et 291 K pour une excitation de 378 et 390 nm respectivement.

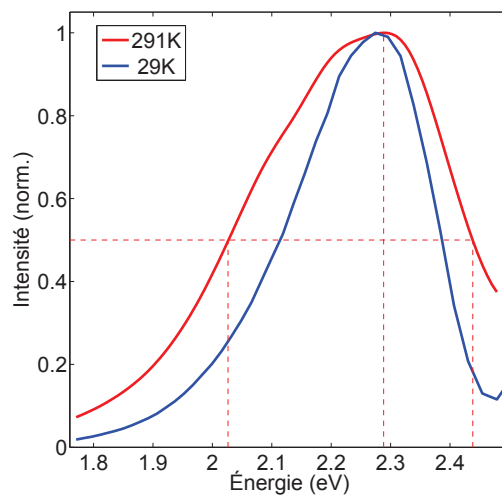


Figure 3.6 – Photoluminescence du MN520bD à 31 et 291 K pour une excitation de 378 et 390 nm respectivement.

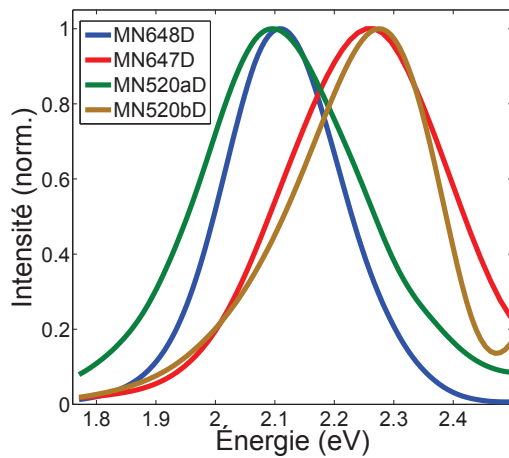


Figure 3.7 – Photoluminescences superposées des échantillons D à leur température cryogénique respectives.

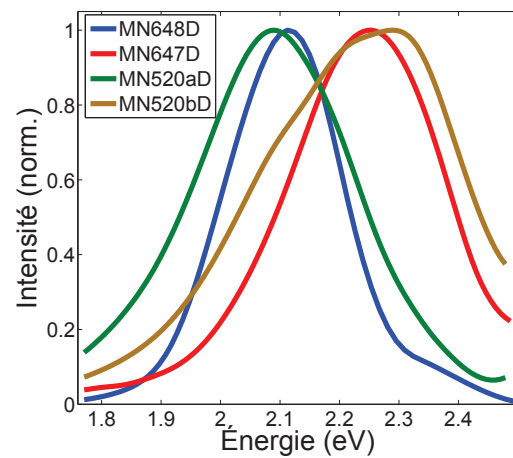


Figure 3.8 – Photoluminescences superposées des échantillons D à température pièce.

d'une légère déformation du profil autour de la position du maximum d'intensité vers les hautes énergies à basse température. La différence de largeur entre la haute et basse température de l'échantillon MN520bD est difficilement explicable en comparaison avec l'échantillon MN520aD qui partage les mêmes caractéristiques sauf pour la composition d'indium. Il s'agirait donc d'un mécanisme d'émission affecté par la température, mais n'existant que pour une concentration d'indium suffisamment faible. Une explication plus plausible serait un positionnement défectueux de la caméra Pixis par rapport au point focal du spectromètre causant un élargissement artificiel du spectre. Ce qui expliquerait la largeur de plus de 400 meV du spectre d'émission. Nous nous attendions à des largeurs élevées, mais 400 meV de FWHM est au-delà de ce qui a été observé jusqu'alors dans la littérature.

En comparant les spectres entre eux dans les figures 3.7 et 3.8 on remarque que les courbes du MN648D et MN520aD sont étrangement similaires, de même que pour les courbes du MN647D et MN520bD. Ces similarités seront traitées en discussion.

Composition en indium

En superposant ces images à la figure 1.12, nous pouvons commencer par estimer la composition d'indium les NFs. Chang *et coll.* estiment une composition de 15% pour l'émission à 2,5 eV et 25% pour l'émission à 2,0 eV. De ces chiffres, nous estimons nos compositions à (19 ± 1) pour le couple MN647D et MN520bD et à $(22 \pm 1)\%$ pour le couple d'échantillons MN648D et MN520aD. Il faut également noter que nous n'observons aucune structure fine dans la plage d'énergie étudiée. L'émission consiste en une seule bande lisse et homogène.

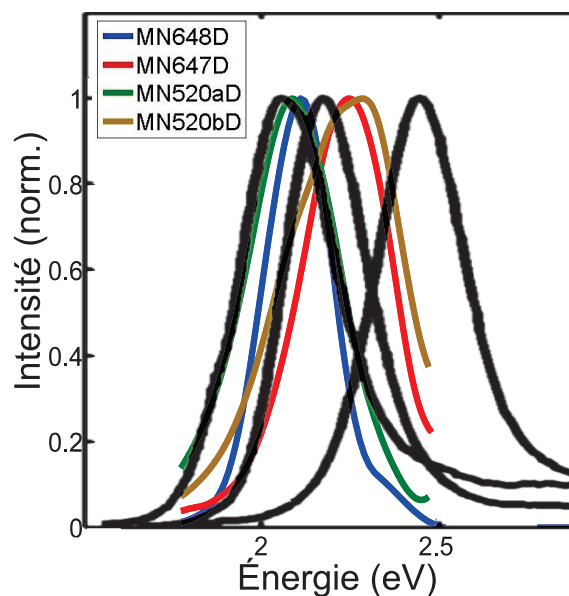


Figure 3.9 – Comparaison de spectres de nos échantillons avec les échantillons similaires de Chang *et coll.*

En supposant que la recombinaison se fasse dans les nanoagrégats riches en indium et en négligeant le confinement quantique dans ces agrégats, nous pouvons utiliser l'équation 1.2¹ pour calculer la composition d'indium correspondant à ces énergies d'émission. La figure 3.10 illustre le concept. Les compositions ainsi calculées sont présentées au tableau 3.II. Les incertitudes sur l'énergie de bande interdite est plus généreuse que

1. Nous utiliserons cette équation plutôt que les paramètres de Vurgaftmann & Meyer puisque c'est l'équation utilisée par Lähnemann *et coll.* dans leur article.

	E_g	x
MN648D	$2,11 \pm 0,01$	$0,357 \pm 0,003$
MN647D	$2,24 \pm 0,02$	$0,318 \pm 0,003$
MN520aD	$2,09 \pm 0,02$	$0,363 \pm 0,006$
MN520bD	$2,29 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,01$

Tableau 3.II – Composition d’indium calculée par l’équation 1.2

précédemment. La raison étant qu’elle servira à déterminer l’incertitude sur la composition et que nous voulons éviter de sous-estimer cette incertitude.

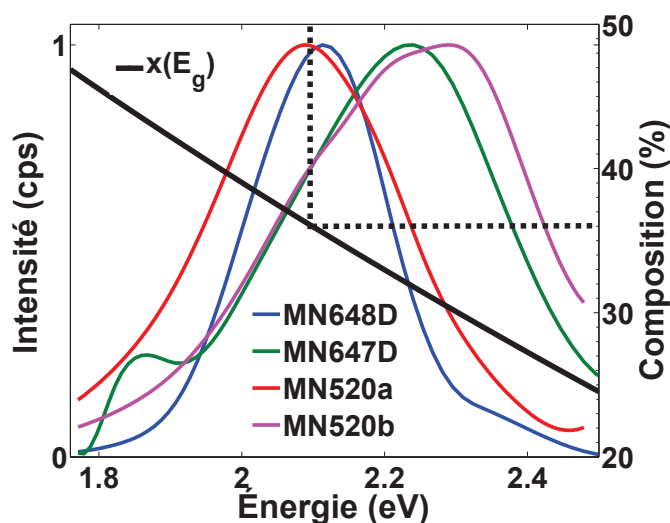


Figure 3.10 – Photoluminescences superposées des échantillons D à température pièce. Détermination de la composition.

Les compositions calculées sont de l’ordre de 30%, soit beaucoup plus élevées que les compositions calculées par Chang *et coll.*. Cependant, ces compositions sont tout à fait cohérentes avec les compositions d’indium observées dans les agrégats des images TEM de la figure 1.8.

3.2.1 Sonication

Nous avons parlé de la sonication comme le procédé pour amener les NFs de la configuration D, debout, vers la configuration C, couchée. C’est-à-dire passer de MN648D à

MN648C. Pour se convaincre que ce procédé ne change pas la nature des NFs, nous examinons la photoluminescence de trois échantillons dans les deux configurations à température de la pièce.

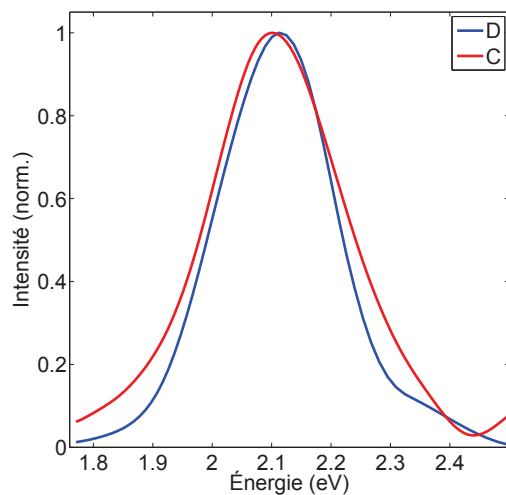


Figure 3.11 – Photoluminescences superposées des échantillons MN648D et MN648C à température pièce. Les longueurs d’onde d’excitation sont respectivement 366 et 390 nm.

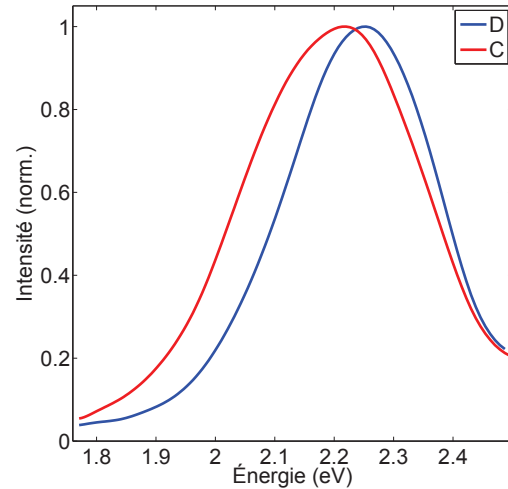


Figure 3.12 – Photoluminescences superposées des échantillons MN647D et MN647C à température pièce. La longueur d’onde d’excitation est de 390 nm pour les deux spectres.

Les profils et les largeurs sont essentiellement conservés durant le procédé de sonication. Nous semblons observer un léger décalage vers les basses longueurs d’onde, mais le décalage étant variable selon l’échantillon, nous concluons qu’il n’est pas une conséquence physique du procédé, mais bien un artéfact dû à la manipulation. L’analyse sur une densité plus faible de NFs ainsi que sur des zones d’échantillons différentes peuvent aussi expliquer ce décalage, puisque nous pouvons observer, sur un échantillon, des fluctuations locales de la composition des NFs.

Le profil du MNX520C est aussi beaucoup plus bruyant que les autres courbes. Il n’a pas été lissé puisque la routine de lissage faisait apparaître des artéfacts pouvant être interprétés comme des structures physiques de l’échantillon. Le procédé de sonication pour le MNX520C n’a pas été aussi délicat que pour les échantillons MN648 et MN647. Un très long temps d’exposition à l’air libre et un traitement thermique sur l’échantillon

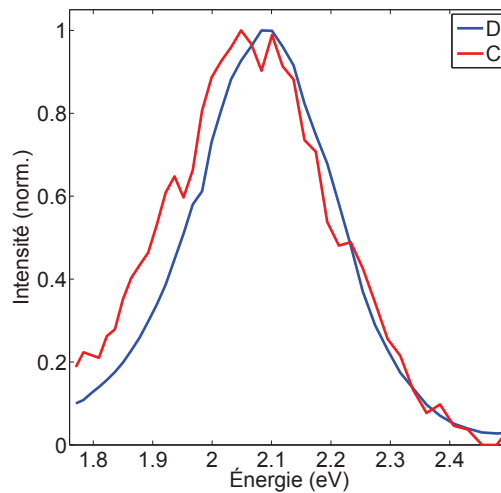


Figure 3.13 – Photoluminescences superposées des échantillons MNX520D et MNX520C à température pièce. La longueur d’onde d’excitation est de 380 nm pour les deux spectres.

ont grandement réduit sa qualité optique. Pourtant le spectre demeure très ressemblant. Malgré ces traitements-chocs, nous concluons que les nanofils ne se sont pas dénaturés durant le processus de sonication. Cette conclusion tient pour les deux autres échantillons ayant subi la sonication.

3.2.2 Effet de puissance

Il est déjà plutôt évident que nos spectres ne ressemblent pas aux spectres d’émission en μ PL de la figure 1.11. Même si, étrangement, l’émission d’un nanofil unique tel que mesuré par Lähnemann *et coll.* présente une émission presque aussi large qu’une de nos mesure d’ensemble et ne diffère que par l’asymétrie du spectre, nous supposons que ces différences proviennent bien de l’effet d’ensemble nos mesures.

Malgré tout, le décalage de l’énergie du maximum d’émission qui a été observé en μ PL en fonction de la puissance d’excitation ne devrait pas dépendre de ce que la mesure ait été faite sur un seul nanofil ou sur un ensemble puisque l’écrantage de la QCSE par les porteurs photogénérés devrait être la même pour tous les NFs d’une mesure d’ensemble. Avec cette hypothèse, nous avons étudié l’émission du MN648D pour

des puissances d'excitation de 60, 100 et $430 \pm 10 \mu\text{W}$. Avec la taille de faisceau mentionnée de $(30 \pm 10) \mu\text{m}$ de diamètre, ces puissances reviennent à des densités d'excitation de (8 ± 3) , (14 ± 5) et $(60 \pm 20) \text{W/cm}^2$.² Malgré la saturation de la courbe à haute puis-

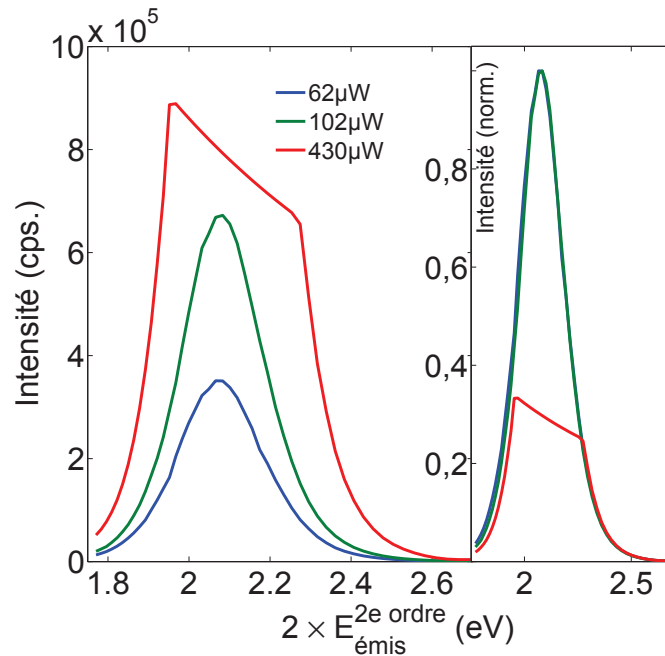


Figure 3.14 – Photoluminescences du MN648D pour trois puissances d'excitation à 17 K. Le profil de la courbe rouge est témoin de la saturation de la caméra Pixis dû à une intensité lumineuse trop importante par pixel.

sance, nous pouvons voir à la figure 3.14 que les courbes normalisées se superposent parfaitement. Ceci témoigne de l'indépendance complète du profil envers la puissance d'excitation. À la figure 3.15, nous faisons le même exercice pour le MN647D aux puissances d'excitation de 70, 140 et $550 \pm 10 \mu\text{W}$ et observons la même indépendance du profil. Les trois courbes se superposent très bien.

Une fois normalisées par le temps d'acquisition, le lien entre l'intensité maximale et la puissance d'excitation semble grossièrement linéaire. C'est-à-dire que les courbes normalisées par leur puissance d'excitation se superposeront avec un faible pourcentage de différence. Ces propos sont illustrés à la figure 3.16. Nous pouvons affirmer que le

². Soit toutes des intensités plus faibles que la densité d'excitation de 100W/cm^2 utilisés par Chang *et coll* et qui leur a permis d'obtenir les courbes de la figure 3.9

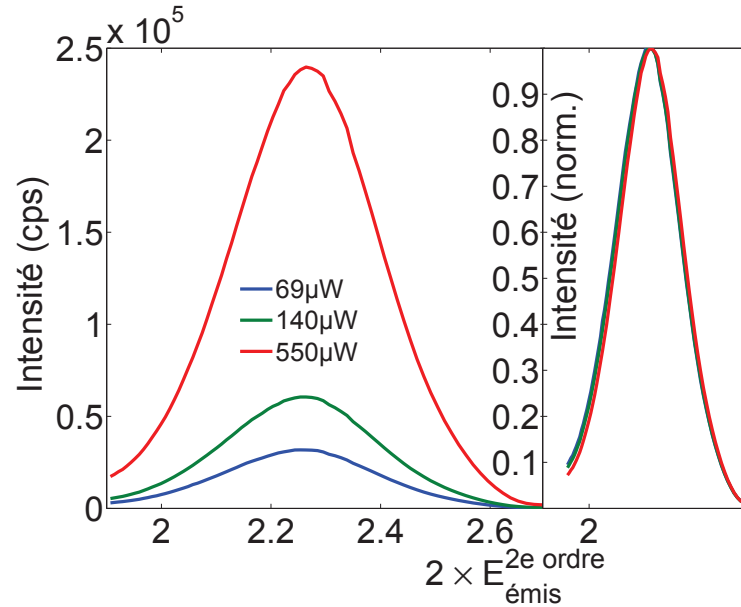


Figure 3.15 – Photoluminescences du MN647D pour trois puissances d’excitation à 17 K.

profil de la photoluminescence ainsi que la position du pic d’émission sont complètement indépendants de la puissance d’excitation pour des densités d’excitation au moins supérieures à $(8 \pm 3) \text{ W/cm}^2$ et inférieures à $(80 \pm 20) \text{ W/cm}^2$ pour les NFs à une inclusion.

Lähnemann *et coll.* décrivent plutôt leur intensité en terme de densité de porteurs photogénérés par impulsion laser. Leur intensité maximale étant de $I_0 = 1,24 \times 10^{13}$ porteurs/cm² par impulsion. En supposant un taux d’absorption de 10%, notre densité d’excitation de $(77,8 \pm 0,1) \text{ W/cm}^2$ (550 μW sur un cercle de 30 μm de diamètre) correspond à une densité de $4,42 \times 10^{12}$ porteurs/cm² par impulsion (en incluant un facteur $\sqrt{2}$ pour passer de puissance rms à maximale par impulsion). Les intensités dont il sera question dans ce travail (i.e. de 60 à 550 μW) jouent donc dans la même plage de valeurs que les intensités utilisées par Lähnemann *et coll.* (i.e. $0,013I_0$ à $1,0I_0$).

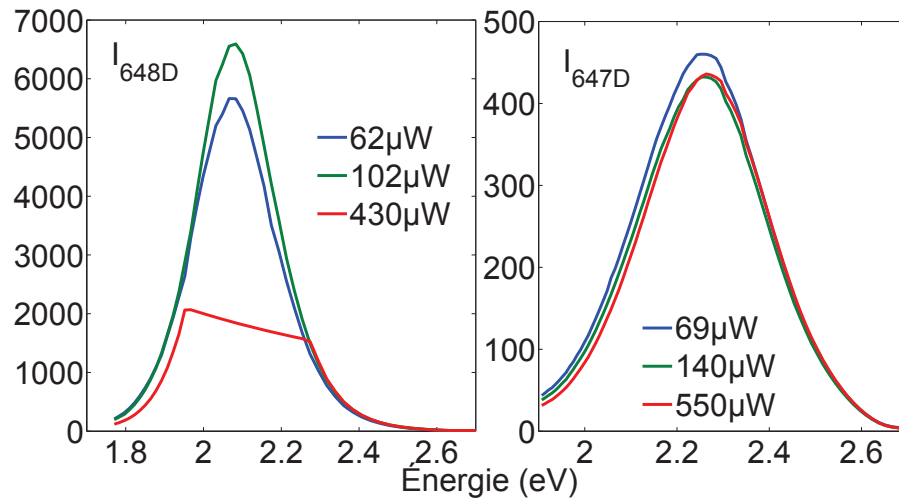


Figure 3.16 – Photoluminescences du MN648D et du MN647D à 17 K normalisées par les puissances d’excitation.

3.3 Discussion

Tout d’abord, l’absence de dépendance avec la densité de puissance d’excitation permettent d’affirmer que l’effet Stark à confinement quantique ne joue pas de rôle dans l’émission intégrée en temps de nos NFs ou que si la QCSE est belle et bien présente, l’explication de Lähnemann *et coll.* concernant l’écrantage de la QCSE par les porteurs photogénérés n’est pas applicable à nos échantillons.

Ensuite, puisque les photoluminescences des échantillons MN648D et MN647D ressemblent respectivement aux photoluminescences des échantillons MN520aD et MN520bD, nous pouvons affirmer que l’émission ne provient pas d’un mécanisme de recombinaison interinclusions. Possédant seulement une inclusion par NF, le profil d’émission des échantillons MN648D et MN647D aurait dû être très différent de celui des échantillons MN520aD et MN520bD, à 3 inclusions. Nous devons en conclure que l’explication de Knelangen *et coll.* sur les mécanismes de recombinaison radiative dans les NFs d’InGaN/GaN est inapplicable à nos échantillons. L’hypothèse de Knelangen se base beaucoup sur l’observation d’une couche riche en indium obtenue par ségrégation à la frontière entre les inclusions et les barrières de GaN supérieures. La forte densité de porteurs dans cette couche augmente la probabilité de recombinaison inter-inclusion. Cette

couche n'est pas observée par TEM dans nos échantillons et bien que l'émission de nos échantillons soient très semblables à celle de échantillons de Knelang *et coll.*, ils n'ont pas été crus exactement de la même façon. Nous ne pouvons conclure que l'hypothèse de Knelang est fautive, mais l'observation d'un profil semblable pour des nanofils à inclusion unique nous permet d'affirmer que le mécanisme de recombinaison inter-inclusion n'est pas généralisable à l'émission de tous les nanofils de InGaN/GaN.

Les tailles de bande observées sont tout à fait comparables aux tailles observées dans la littérature [18, 25], mais si nous attribuons ces tailles à une distribution aléatoire de centre de recombinaison de taille et de composition différentes, nous aurions pu nous attendre à une dépendance de la FWHM avec la structure des NFs (taille et nombre d'inclusions, volume total d'InGaN normalisé par la composition en In, etc.). Cependant, aucune corrélation ne peut être facilement établie. Pour l'échantillon présentant le plus faible volume d'InGaN par nanofil, le MN647D, les courbes d'émission sont même plus larges que les courbes observées par Chang *et coll.* (330 vs 250 meV). Une mesure d'ensemble sur des densités de NFs différentes pourrait expliquer le caractère apparemment aléatoire de la largeur d'émission, mais, à priori, rien ne porte à croire que la densité de NFs ne change notablement d'une croissance à l'autre, ni sur un même échantillon.

Par contre, si nous ne regardons seulement que les échantillons MN648D et MN520aD, qui émettent à la même longueur d'onde maximale et donc sont associés à une composition d'indium semblable³ l'émission du MN648 est plus fine que celle du MN520a. Ce couple d'échantillons respecte ce à quoi nous nous attendions. La composition d'indium, qui joue certainement sur la largeur d'émission [28], influe peut-être également la relation entre la largeur d'émission et la structure des NFs. Quatre structures de NFs différentes sont donc insuffisantes pour tirer une conclusion sur la relation entre la structure d'un NF et son émission.

Finalement, nous concluons que le spectre d'émission des NFs ne dépend que faiblement de la température. Cette indépendance est le reflet de l'invariabilité de l'énergie de bande interdite du GaN et du InN avec la température et ne signifie pas nécessairement l'indépendance du mécanisme d'émission à la température. Si les mécanismes

3. Ce qui nous permet de nous affranchir de tout effet concernant la composition en indium

d'émission sont bien indépendants de la température, l'étude en température de la PLRT le révélera.

3.4 Micro-Photoluminescence

Il mérite d'être mentionné que des tentatives d'analyse sur des NFs uniques ont été tentées à quelques reprises à l'aide d'un système de microscopie confocales pouvant être cryogénisé. L'aberration chromatique due à la différence de longueur d'onde entre l'excitation des NFs et leur émission, ainsi que la piètre qualité des substrats pour les échantillons en configuration C (voir la figure 3.13) ont rendu difficile la localisation d'un émetteur unique. Par manque de temps avec l'instrument, les mesures ont dû être abandonnées. De telles mesures seraient pourtant capitales pour étudier l'influence de la structure des NFs sur leur émission. Elles permettraient également de s'affranchir des observations potentiellement reliées à un effet de mesure d'ensemble.

Non seulement de telles mesures auraient été utiles pour l'analyse de l'émission intégrée en temps, mais également résolue en temps. Nous avons vu qu'une émission en loi de puissance peut être obtenue par la conjugaison de plusieurs émissions exponentielles. Admettons un échantillon émettant une loi de puissance par effet d'ensemble. Des mesures de μ PLRT réduirait de beaucoup le nombre de centres d'émission sondés et donc devraient permettre de voir une augmentation du comportement exponentielle de l'émission.

CHAPITRE 4

PHOTOLUMINESCENCE RÉVOLUE EN TEMPS

Si l'analyse de la photoluminescence intégrée en temps nous a permis de conclure que la recombinaison ne se faisait pas entre les porteurs d'inclusions adjacentes, elle n'a pas permis de statuer sur la prédominance des champs électriques dans le mécanisme de recombinaison. La section qui suit présentera les résultats obtenus en PLRT. Les modèles de recombinaison incluant des champs piézoélectriques produisent des courbes notablement différentes des modèles tenant simplement en compte la localisation des porteurs. Nous présenterons deux de ces modèles.

4.1 Traitement des courbes de décroissance

La section 4 du chapitre 2 a déjà expliqué les limites de la résolution temporelle de notre montage de TCSPC. La fonction de réponse de l'HydraHarp400 présentée à la figure 2.8 limite non seulement la résolution, mais change aussi le comportement à très court temps puisque dans les premières nanosecondes, l'émission observée est une convolution de cette fonction de réponse et de la lumière émise de l'échantillon.

Ce ne sont pas les seuls artefacts qui peuvent polluer les mesures. Dans certaines mesures apparaissent des structures à des temps de l'ordre de la centaine de nanosecondes. À des ordres de grandeur plus faibles que l'émission à court temps, ces structures polluent les courbes de décroissance. Elles ne sont pas dues à l'émission de l'échantillon puisqu'elles apparaissent dans la courbe de décroissance de la diffusion de l'excitation laser. Elles se présentent comme plusieurs pics d'émission très courts (≈ 1 ns) distribués dans une fonction enveloppe de quelques nanosecondes (≈ 10 ns). Cet artefact sera particulièrement visible pour les courbes à décroissance rapide ayant perdu de 3 à 4 ordres d'intensité après ces 100 ns.

Le sélecteur d'impulsion est limité dans sa capacité à laisser passer seulement une impulsion laser. Deux répétitions filtrent du sélecteur d'impulsion avec la seconde impul-

sion présentant une intensité 200 fois plus faible que l'intensité de l'impulsion principale. Dans les faits, nous observons une réduction d'intensité encore plus importante qu'un facteur de 200 puisque l'intensité sortant du doubleur de fréquence est proportionnelle au carré de l'intensité initiale. Le facteur de réduction est donc de 200^2 . Malgré tout, le second pic demeure et introduit des artéfacts dans la mesure à $t = 13$ ns.¹

4.1.1 Déconvolution

Heureusement, la déconvolution des courbes brutes par un signal de référence permet de s'affranchir d'un seul coup de la majorité de ces artéfacts. Le signal de référence est en fait la courbe de décroissance de la diffusion laser dont l'intensité est réduite par des filtres de densité neutre afin d'éviter l'effet de « pile-up ».

La méthode de déconvolution est une simple déconvolution numérique par division de transformées de Fourier. Soit une courbe de décroissance expérimentale ($I_{exp}(t)$) composée de la convolution de l'émission réelle des NFs ($I(t)$) avec la fonction de réponse instrumentale du système SPAD-HydraHarp400 ($I_{IRF}(t)$). En mesurant $I_{exp}(t)$, les données, et $I_{IRF}(t)$, la référence, selon les méthodes décrites au chapitre 2, il est possible de retrouver le signal réel $I(t)$ avec :

$$\mathfrak{F}(I_{exp}(t)) = \mathfrak{F}(I(t) \otimes I_{IRF}(t)) = \mathfrak{F}(I(t))\mathfrak{F}(I_{IRF}(t)) \quad (4.1)$$

$$I(t) = \mathfrak{F}^{-1} \left(\frac{\mathfrak{F}(I_{exp}(t))}{\mathfrak{F}(I_{IRF}(t))} \right) \quad (4.2)$$

La procédure numérique exacte (deconvlucy.m) est décrite en annexe (voir annexe III). Les figures 4.1 et 4.8 à 4.13 montrent toutes des exemples de l'effet de la déconvolution du signal de référence² aux mesures expérimentales.

Pour s'assurer d'extraire le plus d'information possible de la dynamique de décroissance à court temps, il faut s'assurer de superposer manuellement les temps t_0 de la référence et de la mesure avant la déconvolution. Le délai qui définit ce que le HydraHarp considère comme son temps t_0 peut changer d'une mesure à l'autre.

1. Temps entre deux impulsions laser à sa fréquence naturelle de 76 MHz

2. Voir section 2.4 pour un rappel de ce que nous appelons la « référence »

La déconvolution introduira elle-même quelques artefacts dans la mesures, mais ces derniers seront faciles à identifier et négliger.

Préparation des courbes

Le HydraHarp400 dispose de 65536 canaux pour bâtir son histogramme (selon la méthode de TCSPC tel que discutée au chapitre 2). La résolution, c'est-à-dire l'intervalle de temps associé à chaque canal, détermine l'étendue temporelle de la mesure. Ceci est vrai dans la mesure ou l'étendue en question est plus courte que le temps entre deux impulsions laser. Dans le cas contraire, tous les canaux associés à des temps supérieurs au temps entre deux impulsions seront simplement laissés vides. Ces canaux vides doivent être retirés pour que la méthode de déconvolution puisse fonctionner.

4.1.2 Soustraction du bruit

Les courbes de décroissances sont souvent étudiées en échelle logarithmique ou semi-logarithmique. Ces échelles permettent de mettre certaines dépendances en évidence (semi-logarithmique \rightarrow loi exponentielle ; logarithmique \rightarrow loi de puissance ; logarithmique double \rightarrow exponentielle étirée) puisqu'à ces échelles, ces lois apparaissent comme des droites.

Additionner une faible constante à la valeur de chaque canal modifiera beaucoup le comportement observé à ces échelles. En échelle logarithmique par exemple, la constante sera perdue dans le signal fort à court temps, mais deviendra très apparente avec le signal mourant à long temps. Cette constante apparaît expérimentalement sous la forme de bruit dans la SPAD. Le bruit thermique dans les photodiodes et l'impossibilité d'atteindre la noirceur totale dans le laboratoire expliquent l'apparition d'un bruit de fond constant à tous les temps.

Nous nous débarrassons de ce bruit en faisant une mesure sombre, c'est-à-dire une mesure identique aux mesures d'acquisition de courbes de décroissance, mais en bloquant l'excitation laser avant l'échantillon. De cette façon le signal START est toujours activé et le signal STOP provient du bruit de fond. Ce bruit est ensuite soustrait numéri-

quement lors du traitement des courbes.

4.1.3 Lissage logarithmique

En échelle logarithmique, les données seront très condensées à long temps. Cette condensation fera apparaître les courbes comme ayant un rapport signal/bruit (S/N) très faible. Pour faire disparaître cet artefact, nous effectuerons un lissage logarithmique³.

4.2 Résultats

La puissance d'excitation laser étant inversement proportionnelle au taux de répétition du sélecteur d'impulsion, il faut posséder des échantillons très lumineux pour nous permettre de sonder la dynamique de décroissance à long temps. Comme premier compromis entre échelle temporelle et intensité d'émission, nous avons choisi un taux de répétition du laser de 4,76 MHz ce qui équivaut à un intervalle de 210 ns entre deux impulsions d'excitation. Cet intervalle est plus court que l'échelle mesurée par Lähnemann *et coll.* (figure 1.13), mais des mesures à un taux de répétition de 37,11 kHz seront tentées par la suite (intervalle de 26 950 ns). La résolution choisie par canal sera de 8 ps (26250/65536 canaux utilisés) pour le MN647 et 648 ou de 16 ps (13125/65536 canaux utilisés) pour les MN520a et b. Comme mentionné ultérieurement, la fente d'entrée du spectromètre est maintenue à 500 μm . Les figures 4.2 à 4.7 présentent les courbes de décroissance pour des longueurs d'onde balayant le pic d'émission de chaque échantillon de part et d'autre du maximum d'émission. Sauf quelques exceptions, les figures présentent toutes des comportements semblables.

- Les mesures à plus basse énergie exhibent un temps de vie plus long.
- Selon l'échantillon, l'émission décroît de 2 (MN520aD - 291 K) à 6 (MN647D - 291 K) ordres de grandeur dans l'intervalle de 210 ns.
- De 10 à 210 ns, les courbes prennent une apparence linéaire en échelle logarithmique.
- À très court temps, les courbes adoptent un comportement en « S ».

3. Plus le temps est grand, plus on moyenne sur un grand nombre de points.

- Le rapport S/N des courbes aux extrémités du spectre énergétique est plus faible que pour les énergies centrales.

Quelques artéfacts sont également présents. Chaque courbe, sans exception, présente un trait à $(9,35 \pm 0,01)$ ns. Ces traits sont des artéfacts numériques provenant de la routine de déconvolution. Leur position correspond parfaitement à la position du maximum des courbes brutes dont le délai expérimental n'a pas été soustrait.

Plus visible dans la courbe du MN647D à 291 K, nous voyons aussi une augmentation de l'émission à 100 ns pour les courbes de hautes énergies. Ceci est dû à l'émission structurée évoquée plus tôt. Déjà faibles en intensité, ces structures parasites sont très réduites par la déconvolution, mais ne sont pas totalement tuées. L'intensité de l'émission ayant diminuée de six ordres de grandeur après 100 ns, la contribution de cette nouvelle excitation, bien que très faible, devient donc visible. Le rapport S/N différent est simplement expliqué par une intensité d'émission beaucoup plus faible pour un temps d'accumulation identique près des extrémités du pic d'émission.

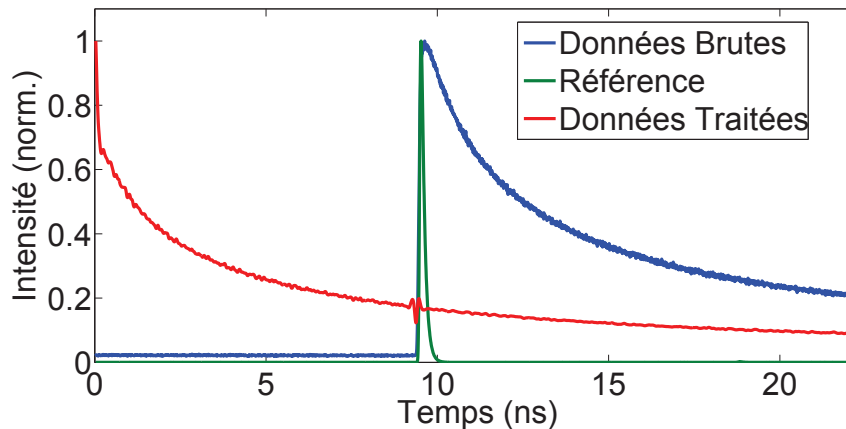


Figure 4.1 – PLRT à 575 nm du MN648D à 291 K, pré et post-déconvolution.

Le comportement en « S » à court temps provient de la déconvolution de la référence. L'échelle logarithmique étirant beaucoup la courbe à ces temps, on remarque que l'intervalle associé à ce comportement correspond à l'intervalle de temps d'une ou deux centaines de canaux du HydraHarp400. L'allure de la courbe à ces temps dépendra presque uniquement de la superposition de la montée de la mesure à celle de la référence (voir

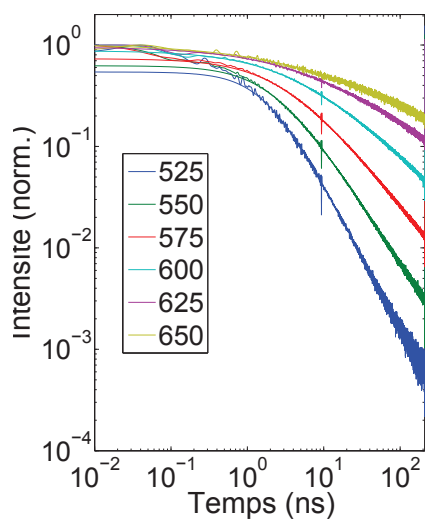


Figure 4.2 – PLRT du MN648D à 291 K pour cinq longueurs d’onde. Longueur d’onde d’excitation 375 nm à 4,76 MHz. Légende en nm.

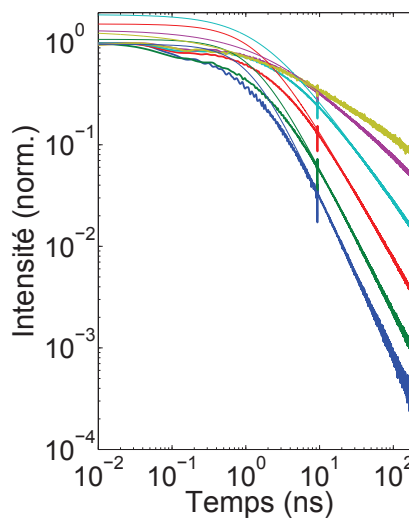


Figure 4.3 – PLRT du MN648D à 17 K pour cinq longueurs d’onde. Longueur d’onde d’excitation 375 nm à 4,76 MHz. Même légende que fig 4.2.

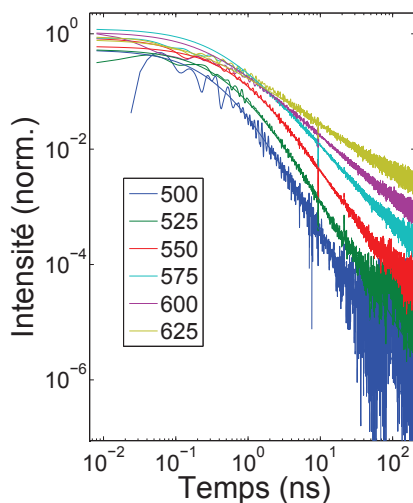


Figure 4.4 – PLRT du MN647D à 291 K pour cinq longueurs d’onde. Longueur d’onde d’excitation 375 nm à 4,76 MHz. Légende en nm.

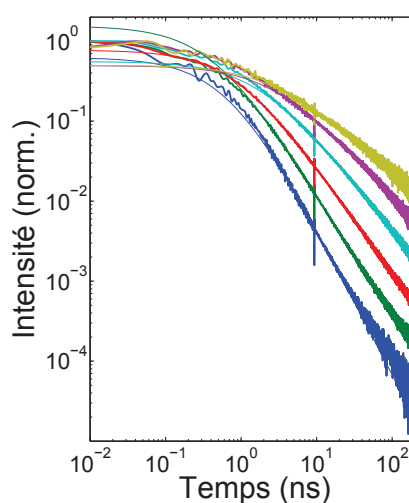


Figure 4.5 – PLRT du MN647D à 17 K pour cinq longueurs d’onde. Longueur d’onde d’excitation 375 nm à 4,76 MHz. Même légende que fig 4.4.

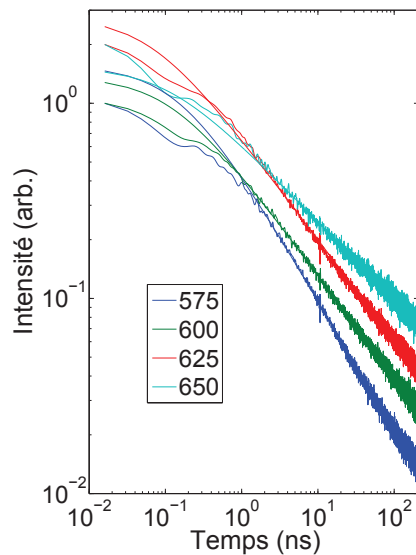


Figure 4.6 – PLRT du MN520aD à 291 K pour quatre longueurs d’onde. Longueur d’onde d’excitation 390 nm à 4,76 MHz. Légende en nm. 16 ps par canal. Normalisation arbitraire de chaque courbe par soucis de clarté.

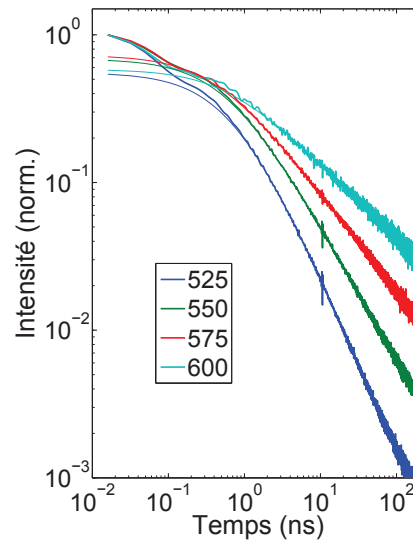


Figure 4.7 – PLRT du MN520bD à 291 K pour quatre longueurs d’onde. Longueur d’onde d’excitation 390 nm à 4,76 MHz. Légende en nm. 16 ps par canal.

figure 4.8 à 4.12). Typiquement, nous ajusterons les courbes pour que la référence et la mesure se recoupent à 70% (facteur $a=70\%$) de leur montée.⁴

Il faut comprendre que la déconvolution est un processus cyclique. Ajuster la référence au maximum de l’émission ne fait pas disparaître le comportement en « S », mais ne fait que le déplacer à la fin de la courbe déconvoluée. Les figures 4.14 et 4.15 montrent ce comportement final des courbes déconvoluées. Physiquement, les courbes devraient être ajustées au tout début de leur montée et le comportement en « S » est tout à fait physique. Il témoigne en fait de la contribution d’une composante exponentielle dans l’émission à très court temps.

Un ajustement avec $a = 10\%$ permettrait de conserver la grande majorité de l’information physique, mais nuira à la comparaison des émissions à énergies différentes d’un

4. Dans ce qui suit, le facteur a dénotera à quel pourcentage de leur intensité maximale seront ajustés les temps de montée des courbes expérimentales et de référence.

même échantillon. Les courbes deviendront également difficiles à ajuster par un modèle puisque les modèles ne tiennent généralement pas en compte les montées de photoluminescence à court temps.

Un ajustement avec $a = 100\%$ permet de se débarrasser du comportement en « S » à court temps, mais favorisera à tort l'ajustement de modèles empiriques simples sur les courbes expérimentales en retirant le comportement exponentiel à court temps. Notre compromis consistera à ajuster les courbes à 70% de leur intensité. Gardons en tête que ce traitement n'est pas crucial puisque ce sont les comportements à long temps qui nous intéressent le plus.

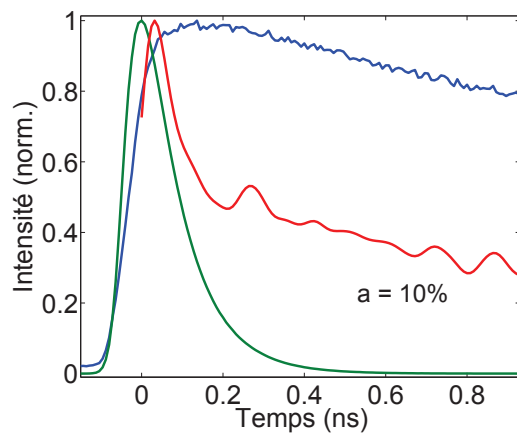


Figure 4.8 – PLRT du MN648D à 575 nm (rouge). La référence (vert) et l'émission (bleu) sont raccordées à 10% de leur montée.

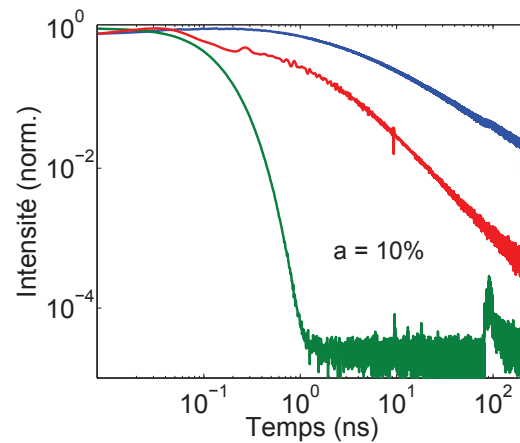


Figure 4.9 – PLRT du MN648D à 575 nm en échelle logarithmique. La référence et l'émission sont raccordées à 10% de leur montée.

4.2.1 Loi empirique

Les courbes expérimentales des figures 4.2 à 4.7 ont été ajustées par minimisation du χ^2 au modèle empirique de l'équation 4.3 suivante. Cet ajustement apparaît en trait plein dans les figures. Le modèle consiste en une simple loi de puissance modifiée pour ne pas diverger au temps zéro. Les paramètres ajustables étaient I_0 , l'intensité au temps

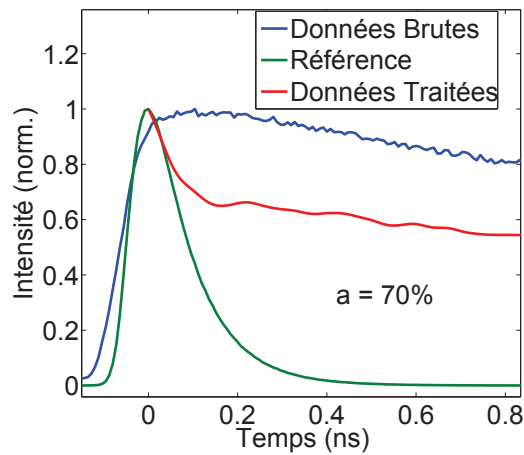


Figure 4.10 – PLRT du MN648D à 575 nm. La référence et l'émission sont raccordées à 70% de leur montée.

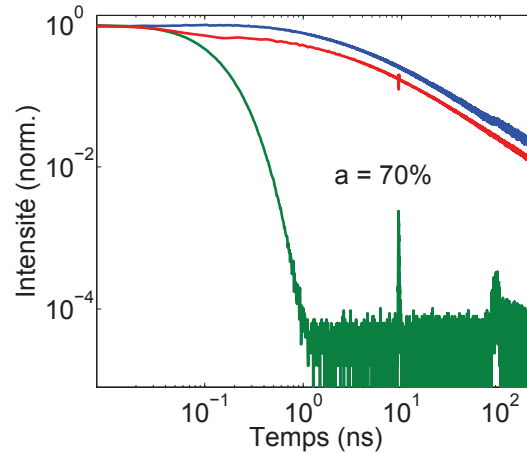


Figure 4.11 – PLRT du MN648D à 575 nm en échelle logarithmique. La référence et l'émission sont raccordées à 70% de leur montée.

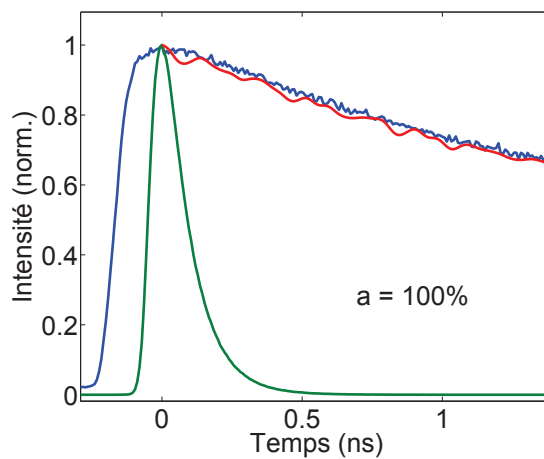


Figure 4.12 – PLRT du MN648D à 575 nm. La référence et l'émission sont ajustés en temps selon leur maxima d'intensité.

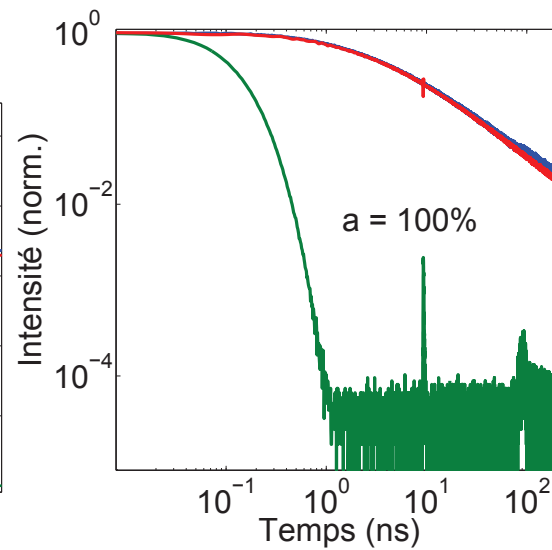


Figure 4.13 – PLRT du MN648D à 575 nm en échelle logarithmique. La référence et l'émission sont ajustés en temps selon leur maxima d'intensité.

0, τ , un paramètre d'échelle et α la puissance.

$$I(t) = \frac{I_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^\alpha} \quad (4.3)$$

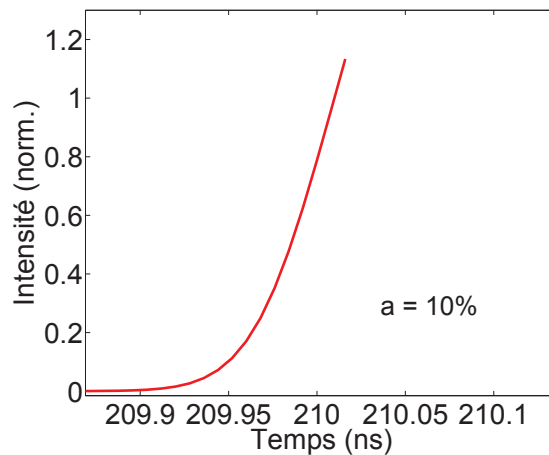


Figure 4.14 – Limite temporelle de la PLRT du MN648D déconvoluée avec la référence et l'émission ajustés en temps à 10% de leur intensité (Fin de la courbe déconvoluée).

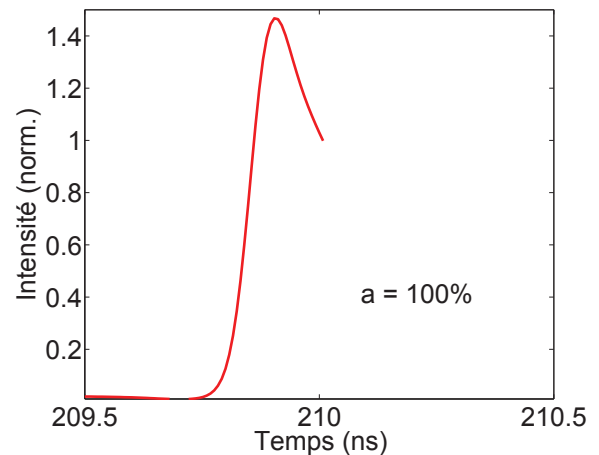


Figure 4.15 – Limite temporelle de la PLRT du MN648D déconvoluée avec la référence et l'émission ajustés en temps selon leur maxima d'intensité (Fin de la courbe déconvoluée).

Sachant que les courbes de PLRT avaient été normalisées, nous aurions pu fixer le paramètre I_0 à 1. Cependant, le comportement en « S », différent pour chaque courbe, nuisait à la versatilité du modèle. La chute d'intensité à très court temps n'est pas une propriété intrinsèque à l'émission. L'intensité au temps 0 propre à l'émission reste donc indéfini malgré la normalisation des courbes. Pour cette raison, I_0 n'est pas fixé.

À court temps, le modèle ne fonctionne pas du tout et ce n'est pas seulement dû à la perte de puissance artificielle due à la déconvolution. C'est donc que l'émission à court temps ne suit pas une loi de puissance. Nous testons l'hypothèse d'une émission exponentielle à court temps en utilisant la seconde loi empirique suivante :

$$I(t) = I_0 \left(e^{-\Gamma t} + \frac{I_1}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^\alpha} \right) \quad (4.4)$$

Cette nouvelle loi empirique permet de reproduire les données à tous temps avec deux paramètres libres supplémentaires. Le premier, Γ représente le temps de vie du comportement exponentiel et le second, I_1 , l'intensité relative de la loi de puissance par

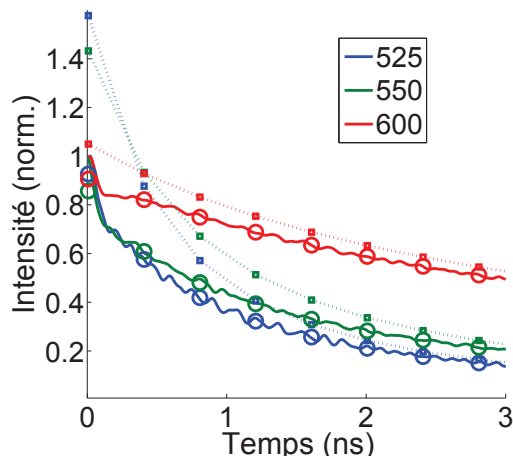


Figure 4.16 – PLRT à court temps du MN648D à 17 K. Les courbes pointillés réfèrent au modèle de l'équation 4.3 alors que les cercles réfèrent au modèle de l'équation 4.4.

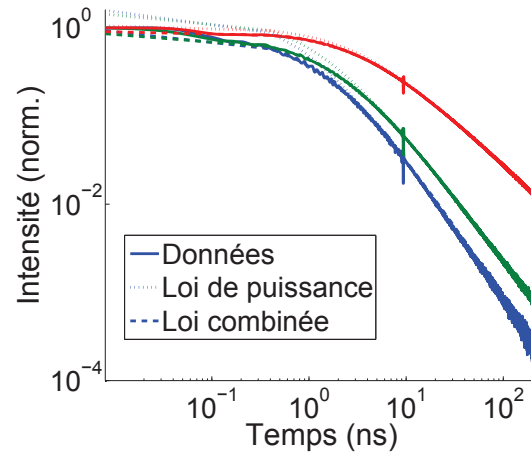


Figure 4.17 – PLRT à court temps du MN648D à 17 K en échelle logarithmique.

rapport à l'exponentielle. À long temps, les deux modèles empirique produisent exactement le même comportement. Les paramètres α sont en effet pratiquement identiques (comme le montre la figure 4.19). Les modèles empiriques qui seront utilisés pour reproduire les mesures et expliquer les mécanismes physiques de recombinaison devront donc permettre une émission des profil exponentielle à court temps. Bien que ce ne soit pas indiqué, ces observations se généralisent à toutes nos mesures, même si le modèle purement en loi de puissance semble s'appliquer mieux à court temps pour certaines courbes de façon aléatoire.

L'accord excellent de la loi empirique 4.3 pour les temps supérieurs à 5 ns, combiné à l'apparence linéaire des courbes en échelle logarithmique, nous permettent d'affirmer que la décroissance de l'émission suit une loi de puissance. La figure 4.18 illustre la forte corrélation entre l'énergie d'émission et l'exposant de la loi de puissance, α . À noter qu'en échelle logarithmique, l'exposant correspond à la pente observée.

Le comportement général de la puissance en fonction de l'énergie d'émission est facile à discerner, bien qu'il serait difficile d'affirmer le type (linéaire, quadratique, etc.) de la dépendance. La relation avec la température d'émission et la structure des NFs est

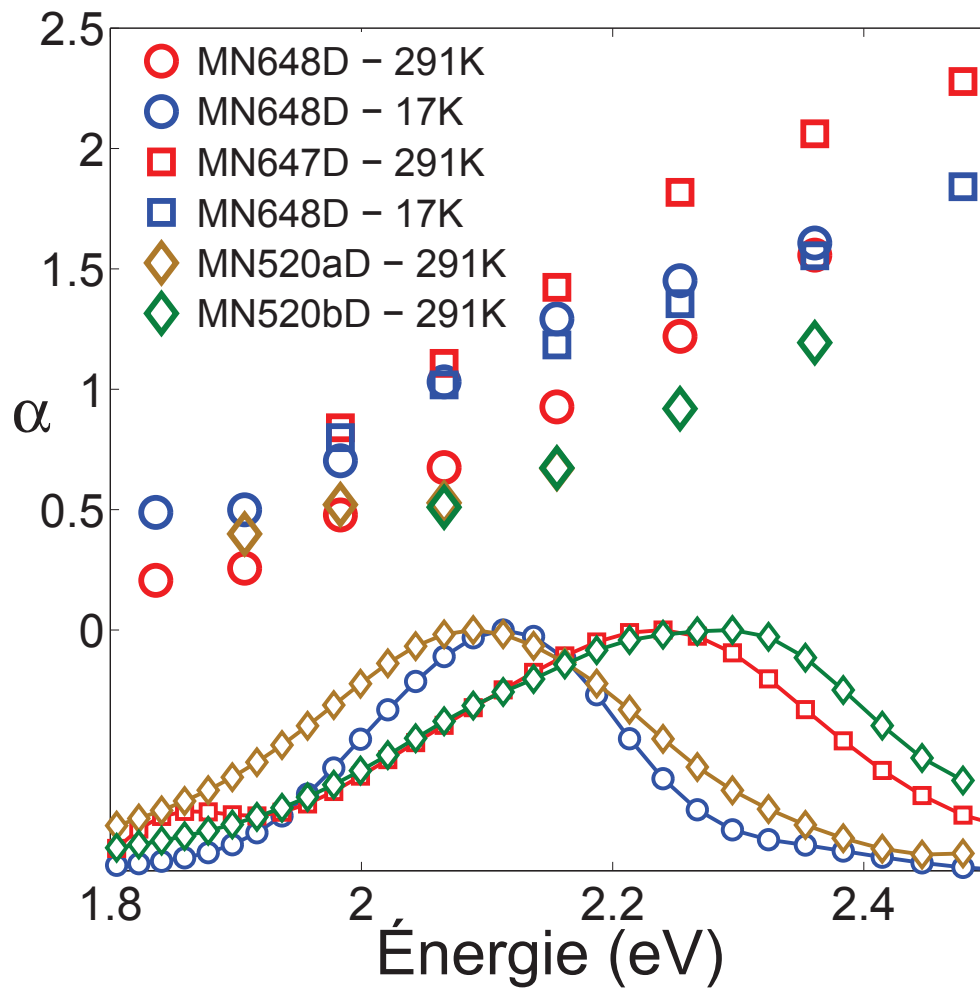


Figure 4.18 – Paramètre α tiré de l'équation 4.3 ajustée par minimisation du χ^2 aux courbes des figures 4.2 à 4.7. Les incertitudes numériques sont incluses dans la taille des marqueurs. Les spectres de PLIT à 291 K normalisés sont inclus au bas de la figure avec les mêmes couleurs et marqueurs que leur paramètre correspondants. Nous nous rappellerons que le profil des spectre est pratiquement indépendant de la température.

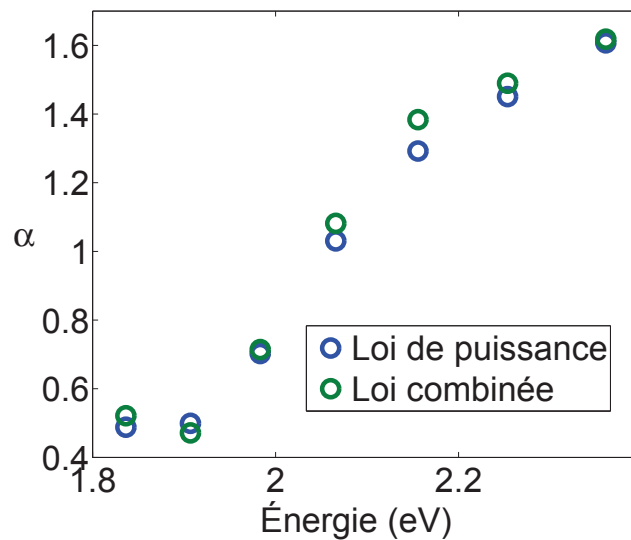


Figure 4.19 – Paramètres α tirés des équations 4.3 et 4.4 ajustée par minimisation du χ^2 aux courbes de décroissance du MN648D à 17 K. Les incertitudes numériques sont incluses dans la taille des marqueurs.

plus ardue à distinguer.

La comparaison des données à 291 K peut évoquer un effet du volume d'InGaN sur l'exposant α . Les exposants du MN520a et MN520b se rejoignent parfaitement aux énergies de 2,07 et 2,16 eV. À 2,16 eV, les paramètres α sont parfaitement superposés. Sauf pour les basses énergies, les exposants semblent augmenter, pour une énergie donnée, avec l'épaisseur en InGaN (voir tableau 2.I).

$$\Delta y(\text{MN520}) > \Delta y(\text{MN648}) > \Delta y(\text{MN647})$$

La température change la dynamique de l'émission, mais l'effet ne semble pas constant. Pour le MN648D, les exposants sont systématiquement plus faibles, avec une différence qui se rétrécit à plus haute énergie. Pour le MN647, on observe le comportement complètement inverse. L'effet de la température sur les MN520 sera traité lors de l'analyse des résultats à plus faible taux de répétition.

4.2.2 MN520a

L'appellation « MN520xD » réfère à une méthode de croissance de NFs produisant une configuration à trois inclusions de InGaN. Les noms MN520aD et MN520bD réfèrent à deux composition d'indium différentes pour une même configuration. Nous avons déjà introduit le MNX520D qui partage la même configuration que le MN520aD. Les deux échantillons ont été crus par une le même procédé à plus d'une année d'intervalle.

Non seulement partagent-ils la même configuration, mais leur spectre de photoluminescence est également très semblable. La figure 4.20 présente les deux spectres superposés.

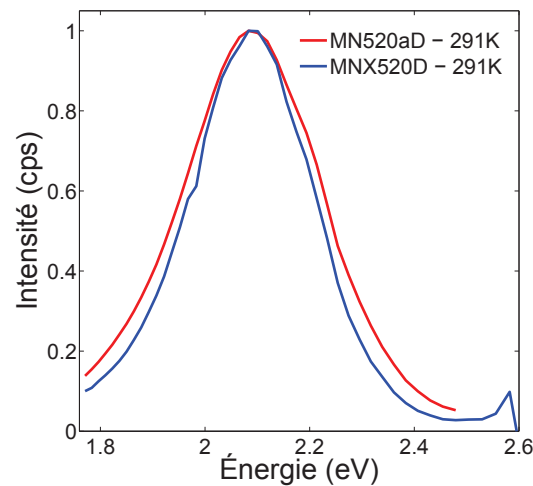


Figure 4.20 – Photoluminescence intégrée en temps à 291 K des échantillons MN520aD et MNX520D.

Les échantillons ne sont par contre pas identiques. Les temps de vie sont très différents entre les deux échantillons. Le temps de vie de l'émission du MNX520D est coupé de moitié comparé à celui du MN520aD. Cet écart entre les deux ensembles de paramètres α signifie qu'un paramètre de croissance, qui semble ne pas affecter la composition d'indium, ni la configuration des NFs, change beaucoup la dynamique de recombinaison des porteurs de charge. Ayant été peu impliqués dans la croissance des échantillons, nous ne tenterons pas de déterminer la nature de ce paramètre.

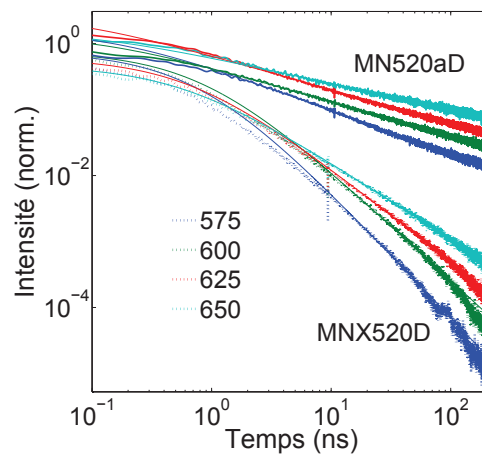


Figure 4.21 – PLRT du MN520aD et du MNX520D. Légende en nm. Les courbes de l'échantillon MNX520D sont en traits pleins et celles du MN520aD en pointillés. Résolution de 8 ps pour le MNX520D et 16 ps pour le MN520aD.

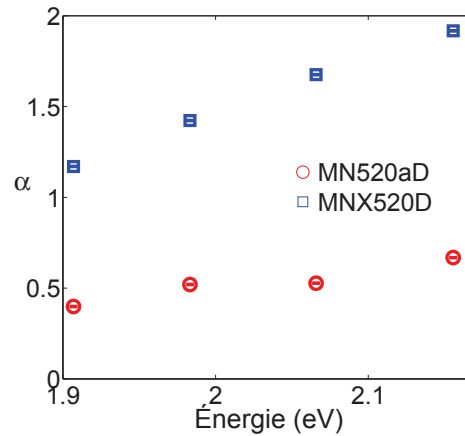


Figure 4.22 – Paramètres α pour les courbes de la figure ci-contre. Les exposants du MN520aD sont les mêmes que ceux qu'on retrouve à la figure 4.18.

Une mise en garde est nécessaire. Bien qu'une composition d'indium identique soit associée à des temps de vie différents pour deux échantillons, cette observation ne permet pas de statuer sur l'influence de la composition d'indium dans les processus de recombinaison. Il est donc faux de dire que la composition d'indium n'influence pas la recombinaison.

Comme il a déjà été mentionné, le MNX520 ne sera utilisé que lorsque la configuration C de nanofils à trois inclusions sera à l'étude.

4.2.3 Configuration C

Tout comme pour la photoluminescence intégrée en temps, nous devons comparer à un certain point l'émission d'un nanofil en configuration D avec un nanofil soniqué (configuration C). Les NFs soniqués seront très importants pour l'analyse de l'anisotropie de polarisation. Il convient donc d'analyser l'influence de la sonication sur la dynamique de recombinaison des NFs. Contrairement à notre conclusion sur l'effet de la

sonication sur la photoluminescence, ici, elle semble affecter les temps de vie de l'émission.

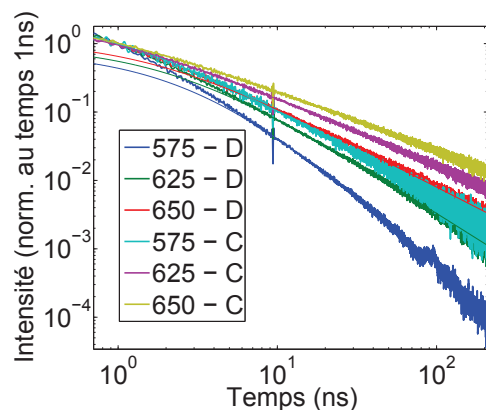


Figure 4.23 – PLRT à trois énergies d'émission du MNX520D et MNX520C. Courbes normalisées à 1 ns.

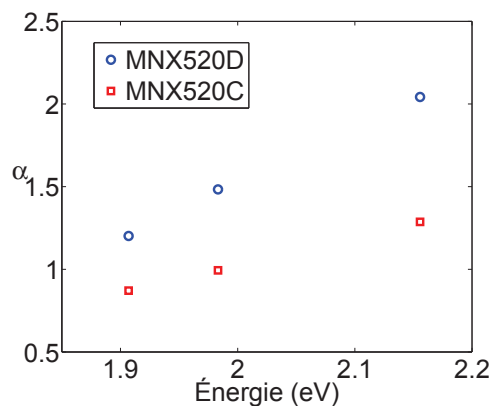


Figure 4.24 – Paramètres α pour les courbes de la figure ci-contre.

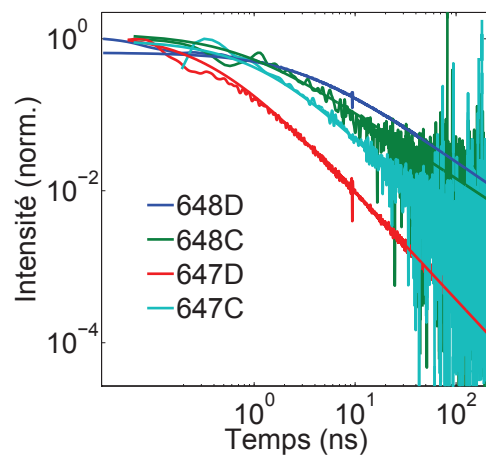


Figure 4.25 – PLRT du MN648D et C et du MN647D et C à 575 nm.

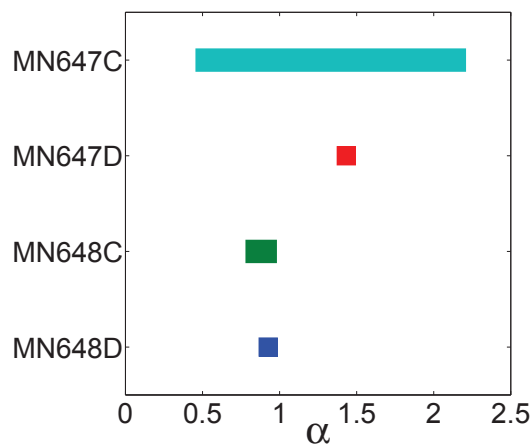


Figure 4.26 – Paramètres α , pour les courbes de la figure ci-contre, dans leur intervalle de confiance.

Pour le MNX520, on voit une nette augmentation du temps de vie des NFs soniqués. L'augmentation du temps de vie pour les échantillons MN648 et MN647 est également

observable par la diminution des paramètres α , mais le bruit immense des mesures nous empêche de statuer clairement sur l'effet de la sonication.

Bien qu'on observe un changement des temps de vie, le type de l'émission ne change pas. Les observations effectuées sur la décroissance des échantillons D s'appliquent toutes sur l'émission de cet échantillon C. Nous observons encore une loi de puissance et les exposants augmentent de la même façon selon l'énergie et les valeurs absolues sont comparables aux autres échantillons mesurés. Nous en déduisons que le mécanisme d'émission principal est le même dans les nanofils soniqués. Une perturbation change apparemment la durée de vie de l'émission, mais le mécanisme d'émission de photon ne change pas. Nous pourrions donc généraliser les conclusions des mesures d'anisotropie de photoluminescence aux NFs étudiés aux chapitres 3 et 4.

4.2.4 Effet de puissance

Lähnemann *et coll.* utilisent la dépendance du temps de vie à la puissance d'excitation comme preuve de l'importance des champs électriques dans la recombinaison (lire section 1.4.3). Dans leur analyse, augmenter la puissance d'excitation de 1,3 à 100%⁵ fait perdre un ordre de grandeur à l'émission après 900 ns.

Nous observons un comportement semblable dans la luminescence de nos échantillons. Nous avons tenté l'expérience avec des puissances d'excitation de 53, 102 et $430 \pm 10 \mu\text{W}$. Ces puissances correspondent respectivement à des densités d'excitation rms de $(7,5 \pm 0,1)$, $(14,4 \pm 0,1)$ et $(60,8 \pm 0,1) \text{ W/cm}^2$. Après 210 ns, passer de 23,7 à 100% (102 à $430 \mu\text{W}$) fait diminuer l'intensité d'un facteur 2,3 alors qu'un passage de 25 à 100% pour les courbes de Lähnemann *et coll.* correspond à un facteur de 2,5 de perte d'intensité. Ayant déjà fait le calcul pour les spectres intégrés en temps, nous savons que nos puissances sont du même ordre de grandeur que les puissances utilisées par Lähnemann *et coll.*

Il faut noter que l'effet de la puissance d'excitation semble diminuer avec l'augmentation de l'énergie d'émission. Non seulement les courbes de la figure 4.27 se recourent

5. Pourcentage de la densité de porteurs photogénérés I_0 avec $I_0 = 1,24 \times 10^{13}$ porteurs/cm²

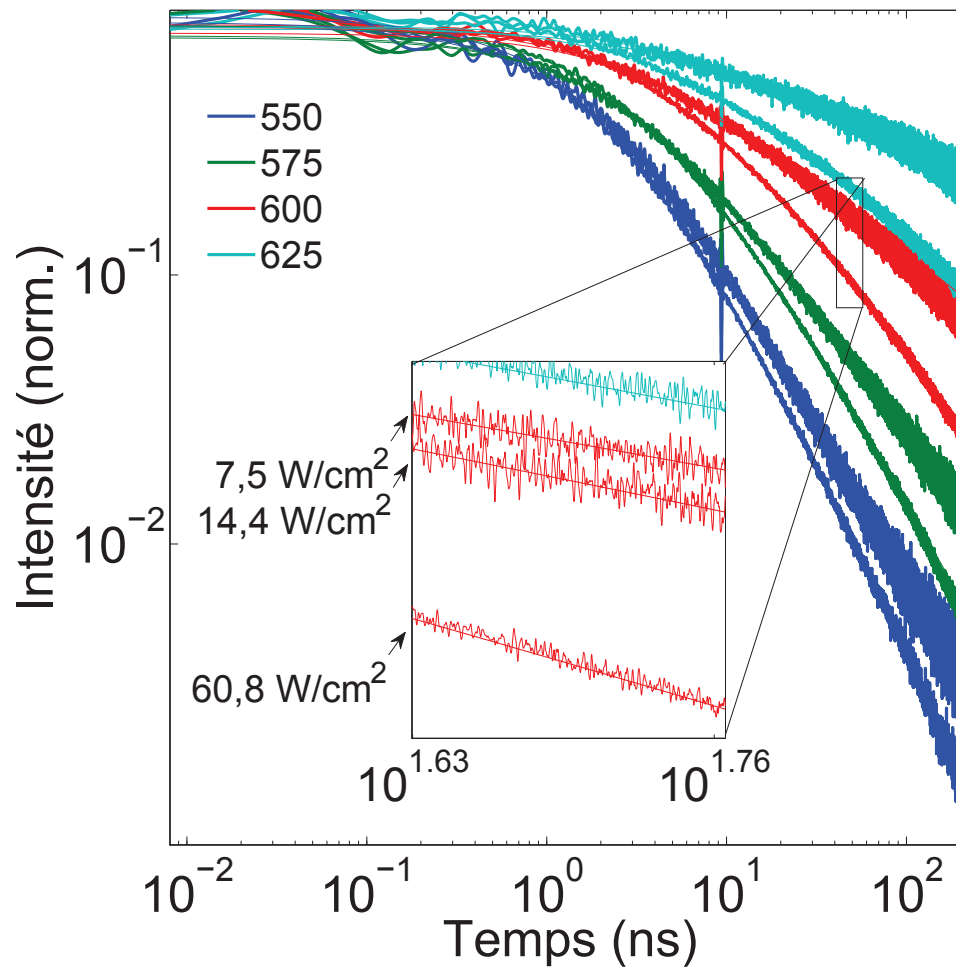


Figure 4.27 – PLRT du MN648D à trois énergies pour trois puissances d’excitation. Légende en nanomètre. En encart, grossissement de la courbe à 600 nm de 43 à 57 ns. L’ordre des intensités d’excitation est la même pour les quatre énergie d’émission.

à basse longueur d’onde, mais les paramètres α associés se rapprochent à haute énergie (voir figure 4.28).

Dans la mesure où l’explication de Lähnemann *et coll.* sur la responsabilité de l’écrantage des champs électriques atténuant la QCSE dans la dépendance entre le temps de vie et la puissance d’excitation est valable, nos mesures illustrées à la figure 4.27 semblent confirmer la présence de champs électrique dans les NFs.

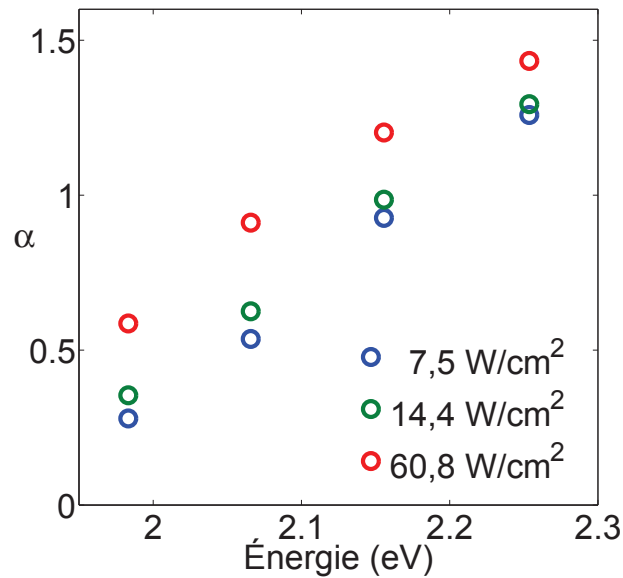


Figure 4.28 – Paramètres α pour les courbes de la figure ci-contre.

Cependant, ces conclusions sont émises avec retenue. Les mesures n'ont pas été prises avec toute la diligence qu'elles méritaient. La puissance laser n'a pas été surveillée tout au long de chaque mesure. Le comportement typique du laser nous permet de supposer que la puissance ne variait pas de plus de 15% durant une mesure, mais pour pouvoir confirmer un effet de puissance, il faut pouvoir s'assurer que la puissance laser est constante durant la mesure. Les courbes à 53 et 102 μW sont aussi très semblables, trop semblables. Leurs intensités initiales non normalisées sont pratiquement identiques. L'intensité initiale des courbes à 430 μW sont quant à elles 6 fois plus élevée malgré un facteur ≈ 4 en puissance d'excitation.

Bref, bien qu'intéressants, on ne peut tirer de fortes conclusions de l'analyse de ces résultats seuls. D'ailleurs, admettant la validité des observations, la QCSE n'est pas le seul mécanisme à pouvoir expliquer l'effet de puissance. Une recombinaison dans un modèle de type donneur/accepteur en régime de non-saturation permet d'expliquer les observations. Sans changer la distribution des centres de recombinaison, augmenter la densité de porteurs augmente le recouvrement moyen de fonctions d'ondes entre plus

proches voisins et donc la probabilité de recombinaisons radiatives[38]. Ce mécanisme a d'ailleurs l'avantage d'expliquer l'indépendance de la PLIT avec la puissance d'excitation puisque la distribution des centres de localisation (donc de l'indium) reste inchangée, alors que la présence de la QCSE devrait affecter la position du maximum d'émission en PLIT. Notre faible densité d'excitation porte à croire que nous sommes bel et bien en régime de non-saturation, mais rien ne nous permet de l'affirmer avec certitude.

4.2.5 Spectre d'émission résolu en temps

Admettons dans la section suivante qu'il soit possible que la QCSE influe sur l'émission des NFs, une autre façon d'inspecter l'importance de cet effet sans faire appel à l'effet de puissance est de regarder les spectres d'émission complets pour différents temps d'émission, c'est-à-dire d'observer la quantité de photons émis à chaque longueur d'onde après 10, 20, 30, 200 ns, etc. Pour obtenir de tels spectres, nous intégrons les courbes de TCSPC obtenues aux diverses longueurs d'onde d'émission analysée. Une interpolation par spline cubique sert à lisser les profils d'émission. En fait, connaissant la relation entre le temps de vie et l'énergie de l'émission, nous devrions forcément observer un décalage graduel du spectre intégré vers les basses énergies avec le temps.

Ce décalage vers les basses énergies est facilement apparent dans les figures 4.29 et 4.30 et est parfaitement cohérent avec l'hypothèse de Lähnemann *et coll.* concernant l'écrantage de la QCSE. Au fur et à mesure que le temps d'émission augmente, la population de porteurs photogénérés décroît due aux recombinaisons radiatives. L'écrantage de la QCSE décroîtra avec la population des porteurs et nous devrions observer un décalage vers le rouge dû au regain de force de la QCSE. C'est bien ce qu'on observe. La QCSE pourrait donc techniquement expliquer qualitativement le lien entre l'exposant caractéristique de la loi de puissance, α , et l'énergie de l'émission.

Nous notons également que ce décalage est plus faible dans l'échantillon MN647. On devrait en effet s'attendre à un effet moindre de la QCSE dans le MN647 puisque les inclusions d'indium dans ce dernier ne font que 3 nm de hauteur comparé au 8 nm de hauteur du MN648. La force des champs électriques, et donc de la QCSE, doit être

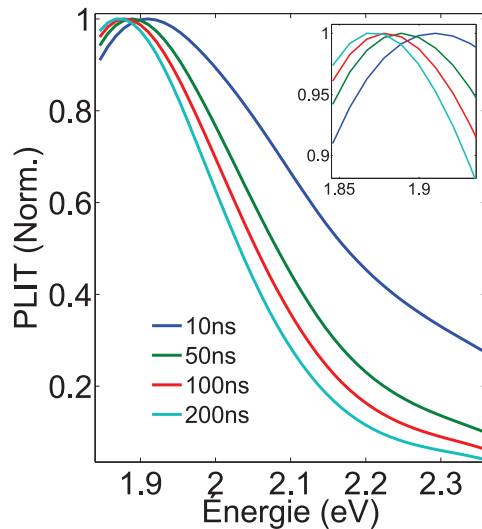


Figure 4.29 – Spectres d’émission du MN648D après différents temps d’émission. En encart, grossissement des maximum d’émission.

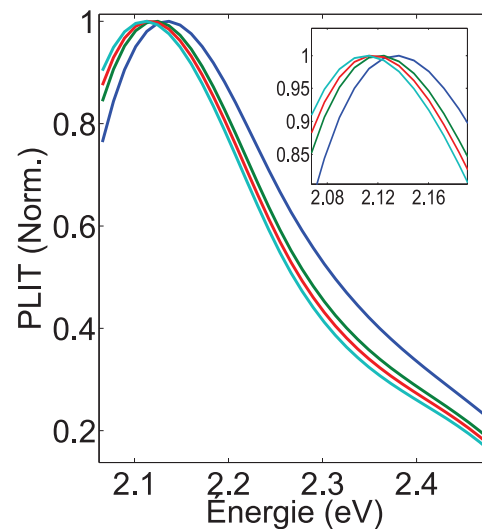


Figure 4.30 – Spectres d’émission du MN647D après différents temps d’émission. En encart, grossissement des maximum d’émission. La légende est la même que pour la figure 4.29 ci-contre.

proportionnelle à la taille des inclusions comme elle était proportionnelle à la largeur des puits quantiques (voir section 1.1.4).

Si cette analyse est vraie, les modèles théoriques pourront confirmer l’importance des champs électriques dans la recombinaison. Comme nous le verrons, l’hypothèse de la QCSE n’est pas la seule à pouvoir expliquer le comportement temporel de l’émission.

Ordre 1 et Ordre 2 de Diffraction

Il est facile de noter que les positions des maxima d’énergie d’émission dans les figures 4.29 et 4.30 ne tendent pas vers les positions des maxima tel que décrit au tableau 3.I. La raison est expérimentale. Les spectres de photoluminescence intégrée en temps présentés au chapitre 3 étaient des mesures prises à l’ordre 1 de diffraction du réseau gravé à 600 tr/mm et corrigés avec la fonction de calibration en intensité.

Les longueurs d’onde d’émission données par les courbes de photoluminescence ré-

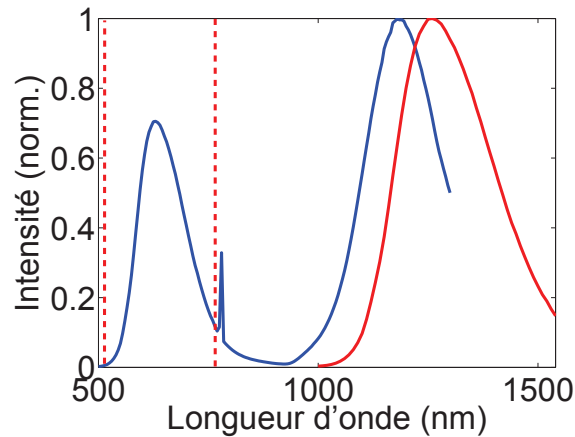


Figure 4.31 – Ordre 1 et ordre 2 de la photoluminescence intégrée en temps à 291 K du MN520aD non corrigés en intensité. La courbe rouge représente l'ordre 1 dont la longueur d'émission a été multipliée par deux.

solue en temps sont les longueurs d'onde correspondant au deuxième ordre de diffraction non calibré en intensité. La figure 4.31 montre un spectre complet combinant l'ordre 1 et l'ordre 2 d'émission. À l'ordre 2 est superposé l'ordre 1 doublé, c'est-à-dire que les longueurs d'onde d'émission de l'ordre 1 ont été doublées. L'accord est très mauvais.

L'ordre 2 a été utilisé, car l'intensité de l'émission à l'ordre 2 était plus élevée dû à l'efficacité du réseau de diffraction utilisé (figure 2.7). Pour accumuler les données le moins longtemps possible, et donc augmenter les chances d'avoir une excitation laser constante durant l'intégralité de la mesure, le gain d'intensité à l'ordre 2 a justifié l'utilisation de cette plage de longueur d'onde pour toutes les mesures de PLRT. Les échantillons émettant suffisamment en PLIT, l'intensité n'était pas cruciale et les mesures ont été faites à l'ordre 1. Au final, ces différences expliquent les courbes des figures 4.29 et 4.30, mais elles n'ont aucun effet sur la précision des énergies d'émission. Les profils de PL peuvent être affectés par les courbes d'efficacité des instruments, mais ces fonctions de réponses n'influencent pas notre précision en énergie d'émission.

4.2.6 Énergie d'excitation

Pour compléter les résultats de cette section, nous vérifions la dépendance de l'émission avec l'énergie d'excitation. La figure 4.32 présente l'émission du MN648D à 595 nm pour des longueurs d'onde d'excitation de 387, 379 et 375 nm (respectivement 3,21, 3,27 et 3,31 eV). Nous observons des fluctuations de l'ordre de 40% sur l'intensité après 210 ns d'émission et de 16% sur les valeurs de α .

Nous appelons ces pourcentages des fluctuations, car il ne semble pas y avoir de corrélation entre le profil d'émission et l'énergie d'excitation. Le paramètre α de la courbe à plus grande énergie se situe à une valeur intermédiaire entre les deux courbes de plus faible énergie. Également, 40% peuvent sembler importantes comme fluctuations (facteur d'intensité de 0,6), mais elles demeurent bien inférieures au facteur 2,3 démontrant l'effet de la puissance d'excitation ou encore les facteurs 100 démontrant l'effet de l'énergie d'émission.

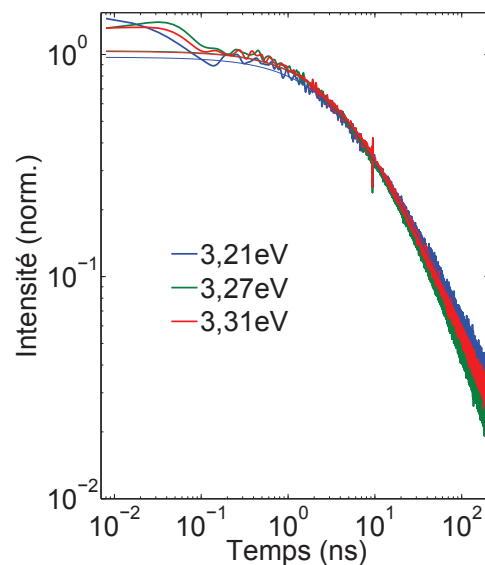


Figure 4.32 – PLRT du MN648D à 595 nm pour trois énergies d'excitation (3,21, 3,27 et 3,31 eV).

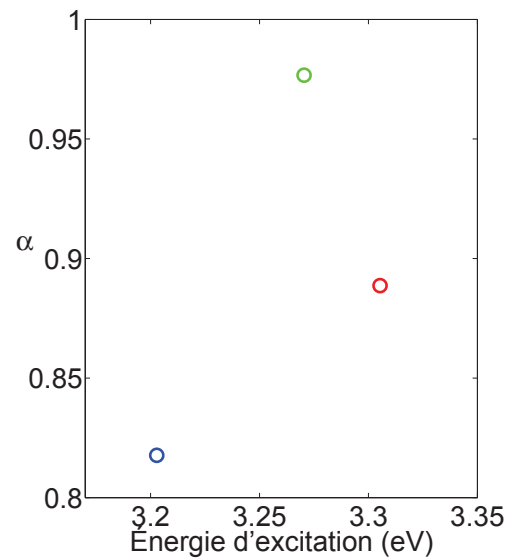


Figure 4.33 – Paramètres α pour les courbes de la figure ci-contre.

Les résultats limités de cette section ne nous permettront pas de statuer clairement

sur l'influence de l'énergie d'émission, bien qu'à première vue, elle ne semble pas jouer de rôle important. L'effet est d'ailleurs beaucoup plus faible que l'effet de la puissance d'excitation et la puissance émise par le laser dépend beaucoup de la longueur d'onde de sortie. Les fluctuations du paramètre α sont probablement dues à cet effet de puissance.

4.3 Modélisation

Pour retirer de l'information plus significative que les simples observations concernant l'exposant α en fonction des paramètres expérimentaux, il nous faut trouver un modèle permettant d'expliquer la décroissance en loi de puissance en tenant compte de la configuration des NFs et des discussions sur les états localisés et la présence potentielle des champs piézoélectriques.

Il a déjà été dit qu'une émission suivant une loi de puissance est rare. Ce qui veut dire que l'observation d'un tel profil promet un mécanisme intéressant, mais aussi que les modèles permettant de le reproduire le sont également. Nous étudierons deux modèles différents.

Le premier est un modèle de type donneur-accepteur et le second est un modèle de bilan détaillé sur un système à trois niveaux en interactions.

4.3.1 2D-DAP

Le modèle DAP⁶ est un modèle de recombinaison radiative décrivant l'émission d'un matériau semi-conducteur massif implanté avec des atomes donneurs et/ou accepteurs décrit pour la première fois par Thomas *et coll.* [38].

Pour le cas de la recombinaison dans les puits quantiques d'InGaN, la mise en situation du modèle stipule que :

- Ces assemblages de lien In-N forment des puits de potentiels très profonds agissant comme pièges isoélectronique.
- Deux types de pièges pouvant être discriminés existent et sont sélectifs dans la nature du porteur piégé (par exemple en disant que les électrons sont piégés plus

6. « Paire Donneur-Accepteur »

favorablement sur des états de surface des variations d'épaisseur de monocouches d'InGaN et les trous sur des zones riches en indium comme le révèle l'étude de la masse effective des porteurs [16]).

– Des champs électriques forts séparent les porteurs de part et d'autre des puits où ils se font piéger sur deux plans parallèles.

– Et finalement que les porteurs ne peuvent être thermiquement libérés de leur piège.

Alors la recombinaison des porteurs dans les puits quantiques d'InGaN/GaN peut s'apparenter à la recombinaison donneur/accepteur dans les matériaux semi-conducteurs massifs. Quatre différences majeures avec le modèle original doivent être considérées⁷

1) Les potentiels des pièges ne sont pas électrostatiques et disposent donc d'une portée beaucoup plus réduite.

2) Ces potentiels ne sont pas tous identiques, mais démontrent une distribution de taille et de profondeurs.

3) Les pièges ne sont pas distribués aléatoirement dans le matériau, mais plutôt en deux plans parallèles. Le traitement mathématique sera donc fait en 2D.

4) Il n'y a pas d'interactions entre les puits puisque, contrairement au cas donneur/accepteur, les pièges ne sont pas chargés après une recombinaison des porteurs.

Donc en prenant les précautions nécessaires applicables aux quatre restrictions précédentes, on peut suivre la démarche décrite dans « *Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors* » de Thomas *et coll.* [38].

Nous ferons la démarche dans le cas d'une compensation inégale, c'est-à-dire que la population d'un type de porteurs de charge est beaucoup plus faible que l'autre. De cette façon, l'émission en fonction du temps devient parallèle à la population de ce porteur déficitaire emprisonné dans son piège distinctif. Soit $N(t)$ la probabilité moyenne qu'un porteur déficitaire soit dans un état localisé, alors :

$$I(t) \propto \frac{dN(t)}{dt} \quad (4.5)$$

7. Ces différences font que le modèle considéré ici est un modèle *de type* donneur/accepteur, i.e. un modèle **pseudo-DAP**.

Et nous avons [11, 38] :

$$N(t) = \exp \left\{ 2\pi n \int_0^\infty \{ \exp[-W(r)t] - 1 \} r dr \right\} \quad (4.6)$$

où n est la concentration en porteurs majoritaire et $W(r)$ est la probabilité de recombinaison en fonction de la distance intraplanaire et est directement reliée au recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous. Comme le taux de recombinaison est indépendant de la coordonnée radiale, nous pouvons représenter l'interaction de porteurs sur deux dimensions par une intégrale sur r seulement.

Nous considérons jusqu'à présent le cas de la recombinaison dans les puits quantiques. L'équation 4.6 nous montre que l'interaction permettant la recombinaison varie exponentiellement avec la distance (l'effet tunnel par exemple). Les recombinaisons ont donc beaucoup de chance de concerner seulement les plus proches voisins sur deux des deux plans parallèles. La courte portée de cette interaction justifie que l'intégration en 2D sur la surface d'un nanofil donnera des résultats semblables à l'intégration sur la surface « infinie » d'un puits quantique. Nous continuons donc en généralisant les résultats suivant à la recombinaison dans les puits quantiques. Dans Thomas *et coll.*, $W(r)$ adopte une forme exponentielle qui décrit très bien le recouvrement dans le cas de donneurs et d'accepteur aléatoirement distribué dans un matériau massif. Dans les cas décrits ci-haut, Morel *et coll.* proposent d'utiliser plutôt une probabilité gaussienne telle que $W(r) = \Gamma \exp(-r^2/a^2)$. Γ devient alors un paramètre d'échelle contrôlant l'échelle temporelle de l'émission. Dans le cas de la probabilité gaussienne, l'équation 4.5 se résout analytiquement.

$$N(t) = \exp \left\{ -\pi n a^2 [E_1(\Gamma t) + \ln(\Gamma t) + \gamma] \right\} \quad (4.7)$$

Où $E_1(\Gamma t)$ est l'intégrale exponentielle $\left(E_1(z) = \int_z^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \right)$ et γ est la constante d'Euler $\left(\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln n \right)$. Puisque l'intégrale exponentielle diminue rapidement avec le temps ($E_1(\Gamma t)$ décroît vers 0 comme $e^{-\Gamma t}$, pour tous les temps $t > 1/\Gamma$ nous

aurons $N(t) \propto t^{-\pi n a^2}$ ce qui veut dire :

$$I(t) = Ct^{-\alpha} \quad (4.8)$$

avec C, une simple constante de proportionnalité et $\alpha = 1 + \pi n a^2$.

Revenons à l'équation 4.3. À grands temps où $t/\tau \gg 1$, l'équation peut se réécrire comme $I(t) \approx (t/\tau)^{-\alpha} = Ct^{-\alpha}$ avec $C = \tau^\alpha$. Le modèle empirique rejoint donc exactement le modèle 2D-DAP à long temps.

De l'expression $\alpha = 1 + \pi n a^2$, nous retirons deux informations importantes. Premièrement, le « n » présent dans l'équation représente la densité de porteurs déficitaires. Cette quantité toujours positive permettrait d'expliquer l'effet de puissance observée plus tôt. Deuxièmement, tous les termes de l'expression étant positifs, nous aurons obligatoirement $\alpha > 1$. Tel qu'illustré à la figure 4.18, beaucoup des puissances α observées sont inférieurs à l'unité. Le modèle 2D-DAP reproduit bien une décroissance en loi de puissance, mais échoue à expliquer les très longs temps de vie observés. Il ne peut d'ailleurs reproduire les mesures à courts temps non plus.

Ce modèle suppose jusqu'à date qu'une des populations des porteurs soit grandement majoritaire, or, nous savons que la photogénération de porteurs produit autant d'électrons que de trous. Nous devrions donc être en cas de compensation exacte. Dans ce cas de figure, Thomas *et coll.*[38] ont démontré que la population de porteurs pouvant se recombinaient radiativement au temps t , $N_c(t)$, s'obtenait par :

$$N_c(t) = N(\tau) \quad (4.9)$$

avec la relation entre t et τ définie par :

$$t = \int_0^\tau \frac{dt'}{N(t')} \quad (4.10)$$

Alors, en utilisant la loi de puissance trouvée précédemment, $N(t) \propto t^{-\pi n a^2} \propto t^{-u}$, on obtient $N_c(t) \propto t^{-u/(1+u)}$ et :

$$I_c(t) \propto \frac{dN_c(t)}{dt} \propto t^{-\frac{2u+1}{u+1}} \quad (4.11)$$

Ce qui veut dire que si πna^2 est grand, $\alpha_c \rightarrow 1$ et si πna^2 est nul, $\alpha_c = 2$. Même dans le cas plus réaliste de la compensation exacte, l'exposant de la loi de puissance doit demeurer plus grand que 1.

4.3.2 Énergie totale émise

Le modèle ne permet pas de puissances plus petites que l'unité pour de bonnes raisons. L'énergie totale réémise sous forme de photons par les échantillons est proportionnelle à l'intensité multipliée par l'énergie d'un photon et intégrée dans le temps et en fréquence.

$$E_{tot} = \int_0^\infty \int_0^\infty I(t) h\nu d\nu dt \quad (4.12)$$

Cette énergie divergera pour une émission en loi de puissance avec un exposant plus petit que l'unité. Il est donc physiquement impossible que l'émission poursuive indéfiniment ce comportement. L'émission doit donc chuter à beaucoup plus grande vitesse après un certain seuil temporel. Nous devrions donc observer un comportement *biphasique* de l'émission. Le modèle 2D-DAP n'est pas suffisamment flexible pour permettre un tel comportement biphasique à long temps. Dès que la décroissance en loi de puissance est atteinte, assez rapidement d'ailleurs, on ne peut plus justifier un changement important du comportement de l'émission.

Comme il a été mentionné, des mesures à très faible taux de répétitions seront entamées pour tenter de démontrer expérimentalement ce comportement biphasique, mais entre temps, il nous faut un autre modèle plus flexible permettant d'obtenir une loi de puissance à long temps.

4.3.3 Séparation de charge - CS

Le modèle de séparation de charge à trois niveaux a d'abord été introduit par Sher *et coll.* [39] pour faire le lien entre l'émission non exponentielle de certains nanocristaux

semiconducteurs et leur fréquence de clignotement. Puisqu'avec les bons paramètres, le modèle pouvait reproduire une loi de puissance s'étendant sur une grande échelle temporelle, Brosseau *et coll.* l'ont adapté avec succès pour reproduire l'émission de puits quantiques de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ [26]. Le succès de Brosseau *et coll.* rendait nécessaire la tentative d'appliquer le même modèle aux mesures des figures 4.2 à 4.7, d'autant plus que l'étude exhaustive du modèle par C. N.-Brosseau dans sa thèse ([6]) révèle le caractère très flexible du modèle. Il démontre notamment la possibilité de ce dernier à reproduire un comportement biphasique à moyen temps (quelques dizaines de nanosecondes). La mise en situation du modèle est très simple. Soit un état lumineux (fig. 4.34

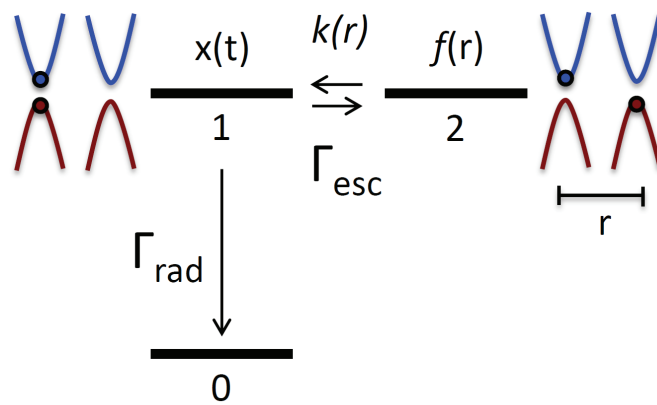


Figure 4.34 – Schéma énergétique du modèle de séparation de charge.

- 1) et un état sombre (2) pouvant échanger des porteurs de charge selon un taux $k(r)$ dépendant de la distance entre les états. L'état lumineux (1) consiste à la mise en présence des porteurs de charges sur le même état localisé. La recombinaison radiative des porteurs correspond à une transition de l'état lumineux vers un niveau fondamental (0) selon un taux Γ_{rad} . L'état sombre correspond à une séparation des porteurs sur deux états localisés séparés par une distance r . $f(r)$ représente la distribution en distance des états de localisation des porteurs. Il ne peut y avoir de transition radiative à partir de l'état sombre. La particularité du modèle est le recyclage des porteurs. C'est-à-dire qu'une transition de $2 \rightarrow 1$ peut être suivie d'une transition $1 \rightarrow 2$. Un électron peut subir plusieurs transitions de ce type avant de, finalement, se recombiner radiativement. Les transitions de $1 \rightarrow 2$ se font à un taux Γ_{esc} . Tout comme le modèle précédant, ce modèle suppose

que les recombinaisons non radiatives peuvent être négligées. Dans notre cas, nous justifierons les transitions $2 \rightarrow 1$ comme étant des transferts par effet tunnel. L'interaction par effet tunnel est cohérente avec l'indépendance en température de l'émission telle que notée au chapitre 3. Une transition par effet tunnel dépend seulement du recouvrement des fonctions d'onde associées aux niveaux concernés et donc, elle dépend très faiblement, sinon aucunement, de la température des porteurs. La première solution analytique de ce modèle a été publiée par Tachiya et Seki [2009] [40]. Nous en reprendrons quelques étapes. Soit $x(t)$ la population de l'état 1 à un temps t donné. L'intensité lumineuse sera :

$$I(t) = \Gamma_{rad}x(t) \quad (4.13)$$

La population $x(t)$ peut être obtenue par la solution de l'équation des taux de transfert⁸ appliqué au schéma énergétique de la figure 4.34.

$$\frac{dx(t)}{dt} = -\Gamma_{rad}x(t) - \Gamma_{esc}x(t) + \int_0^t \Gamma_{esc}x(t')R(t-t')dt' \quad (4.14)$$

Les deux premiers termes de droite sont les transitions respectives vers les états 0 et 2. Le dernier terme détermine la contribution des transferts de $2 \rightarrow 1$. Cette contribution correspond à l'intégrale du temps 0 au temps t de toutes les transitions $1 \rightarrow 2$ dans cette intervalle multiplié par $R(t)$, la distribution de temps passé dans l'état 2 avant le transfert vers l'état 1. Pour un transfert par effet tunnel, $R(t)$ vaut :

$$R(t) = \int_0^\infty f(r)k(r)e^{-k(r)t}dr \quad (4.15)$$

Le taux de transfert par effet tunnel est $k(r) = ve^{-\eta r}$. La distribution la plus facile pouvant être envisagée est $f(r) = \epsilon e^{-\epsilon r}$ où le facteur ϵ est un facteur de normalisation. La forme de $f(r)$ peut sembler aléatoire, mais nous verrons que la forme exacte n'a que peu d'influence sur la dynamique d'émission. Les transferts par effet tunnel se font généralement sur les états des « plus proches voisins » la forme précise de la distribution n'a

8. L'équation décrit le trafic de porteurs dans l'état brillant. Le trafic totale égalant les porteurs entrant dans l'état soustrait par les porteurs en sortant.

pas d'importance. Par contre, le rapport des dimensions caractéristique de $k(r)$ et $f(r)$ est important ($\mu = \varepsilon/\eta$).

Résolution

La solution de l'équation du bilan détaillé se trouve dans l'espace de Laplace. En appliquant la transformation de Laplace aux équations 4.14 et 4.15, nous obtenons :

$$\hat{x}(s) = \frac{1}{s + \Gamma_{rad} + (1 - \hat{R}(s))\Gamma_{esc}} \quad (4.16)$$

Et

$$\hat{R}(s) = \int_0^\infty \frac{f(r)k(r)}{s + k(r)} dr \quad (4.17)$$

Jusqu'ici, la forme particulière de $f(r)$ n'a pas d'impact sur la forme de la solution. Pour un $f(r)$ quelconque, $\hat{R}(s)$ peut être obtenu numériquement et $x(t)$ par inversion de Laplace de l'équation 4.16. Les opérations doivent être faites numériquement. Pour un $f(r)$ exponentiel, Tachiya et Seki[40] donnent la solution analytique de $\hat{R}(s)$. À temps moyen ($vt \gg 10$) :

$$\hat{R}(s) \approx 1 - \frac{\pi\mu}{\sin(\pi\mu)} \frac{s^\mu}{v^\mu} \quad (4.18)$$

$$\hat{x}(s) = [s + \Gamma_{rad} + (\tau_0 s)^\mu \Gamma_{esc}]^{-1} \quad (4.19)$$

Avec

$$\tau_0 = \left(\frac{\pi\mu}{\sin(\pi\mu)} \right)^{1/\mu} \frac{1}{v} \quad (4.20)$$

Ainsi, à courts temps, soit $t < \Gamma_{rad}$ & $t < (\tau_0^\mu \Gamma_{esc})^{-1/(1-\mu)}$:

$$x(t) = \exp \left[-\tau_0^\mu \Gamma_{esc} \frac{t^{1-\mu}}{\Gamma(2-\mu)} \right] \quad (4.21)$$

Et la forme asymptotique à longs temps

$$x(t) = \frac{\mu}{\Gamma(1-\mu)} \frac{\Gamma_{esc}}{\Gamma_{rad}^2} \frac{\tau_0^\mu}{t^{1+\mu}} \quad (4.22)$$

À court temps, l'émission adopte une forme d'exponentielle étirée. Cette forme subsiste durant un intervalle de temps relativement court selon les paramètres ($10 \ll vt < v\Gamma_{rad}$ ou $10 \ll vt < v(\tau_0^\mu \Gamma_{esc})^{-1/(1-\mu)}$). Selon l'intervalle effectif, il sera plus commun d'observer une décroissance exponentielle en $I(t) \propto \exp(-\Gamma_{rad}t)$.⁹ Ensuite, la décroissance change de dynamique pour tendre vers une émission en loi de puissance $I(t) = \Gamma_{rad}x(t) \propto t^{-(1+\mu)}$ donc l'exposant caractéristique (et donc le temps de vie de l'émission) ne dépend que de μ . Les approximations à court temps étant contraignantes, nous n'utiliserons pas les équations de Tachiya et Seki. Nous utiliserons plutôt les formes des équation 4.16 et 4.17 et les formes exponentielles de $k(r)$ et $f(r)$. Les inversions de Laplace seront faites numériquement selon la méthode d'inversion numérique de Gaver-Stehfest [41]. Les équations 4.18 à 4.22 permettent néanmoins de prévoir le comportement du modèle et de prévoir l'effet des paramètres libres. À première vue, nous avons 5 paramètres libres : ε , η , Γ_{rad} , Γ_{esc} et v , mais nous avons vu que les valeurs exactes de ε et η n'ont pas d'importance et que seulement leur rapport, μ , influence le comportement de la décroissance. Nous avons maintenant 4 paramètres libres. De l'équation 4.18 nous voyons que si la quantité $\tau_0^\mu \Gamma_{esc}$ reste constante, $\hat{x}(s)$ demeurera inchangé et donc $I(t)$ également.

$$C = \frac{\pi\mu}{\sin(\pi\mu)} \frac{\Gamma_{esc}}{v^\mu} \quad (4.23)$$

Γ_{esc} , v et μ sont donc des valeurs reliées. Par contre μ contrôle seul l'exposant caractéristique de la loi de puissance à long temps et un changement de μ ne peut donc être pallié par un changement des deux autres paramètres. Quant à eux, Γ_{esc} et v ne peuvent être dissociés. Pour un μ donné, le rapport de ces paramètres influencera l'échelle temporelle de la photoluminescence. C'est-à-dire que pour un v donné, Γ_{esc} déterminera l'importance relative de la loi exponentielle étirée à court temps par rapport à la loi de puissance asymptotique. [26]. La valeur de v sera donc fixée à $0,3 \text{ ps}^{-1}$ ¹⁰. Selon les approximations de Tachiya et Seki, l'exponentielle étirée peut donc être évaluée à partir des premières 3 ps, soit bien en dessous de notre résolution temporelle à court temps.

9. Voir [6, 40]

10. La fréquence v peut être vue comme le temps de relaxation des vibrations du réseau. Aux fréquences où nous excitons notre échantillons, un taux de $0,3 \text{ ps}^{-1}$ est raisonnable.

De 5 paramètres libres nous en avons maintenant seulement 3 à ajuster, soit un paramètre de plus que pour la loi empirique précédente ¹¹.

Application aux données

L'ajustement du modèle de séparation de charge se fera par la même méthode de minimisation du χ^2 utilisée précédemment. La courbe du modèle sera calculée par l'inversion de Laplace de l'équation 4.16. On ajuste ce modèle aux mêmes courbes expérimentales présentées aux figures 4.2 à 4.7.

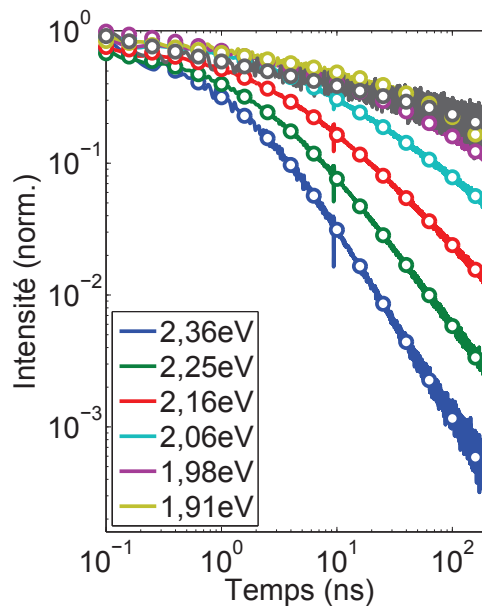


Figure 4.35 – Modèle CS appliqué à la PLRT du MN648D à 291 K. Les pointillés représente l'ajustement du modèle.

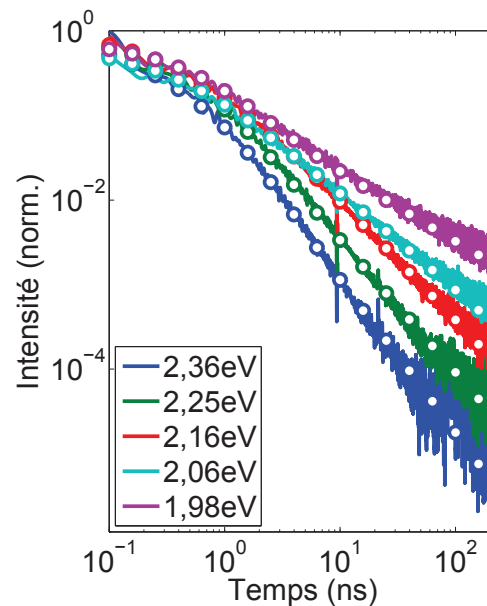


Figure 4.36 – Modèle CS appliqué à la PLRT du MN647D à 291 K.

Les figures 4.35 à 4.40 montrent que le modèle reproduit très bien la dynamique de recombinaison radiative observée expérimentalement, au moins jusqu'au temps de 210 ns. Nous savons que le modèle permet une dynamique d'émission exponentielle en $\exp(-\Gamma_{rad}t)$ à très court temps et la loi combinée utilisée précédemment nous a montré

11. Le paramètre d'amplitude de la loi empirique ne jouait aucun rôle dans la forme de la décroissance, alors il n'est pas considéré comme un paramètre libre au même titre que l'exposant caractéristique α

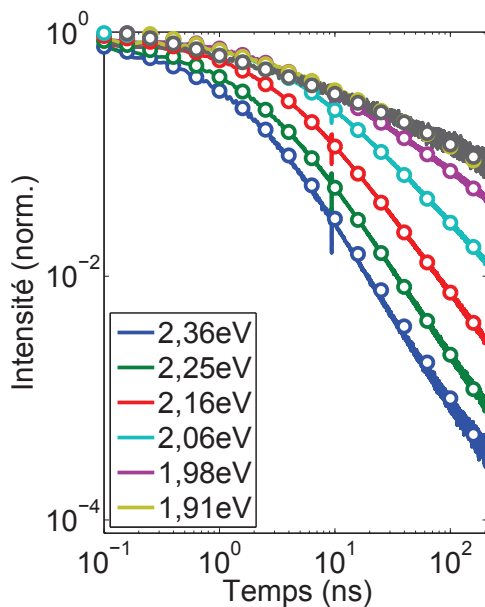


Figure 4.37 – Modèle CS appliqué à la PLRT du MN648D à 23 K.

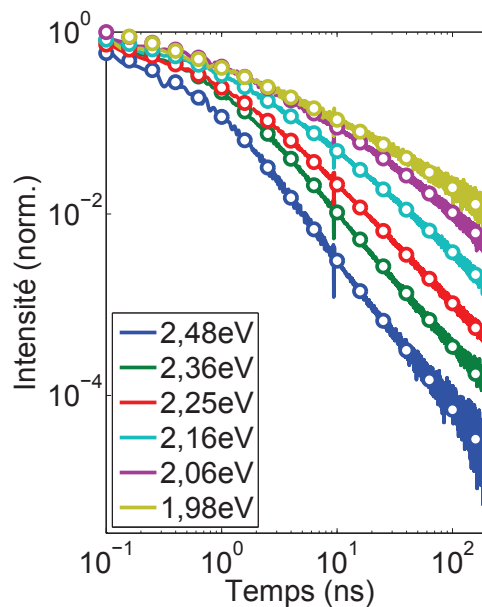


Figure 4.38 – Modèle CS appliqué à la PLRT du MN647D à 23 K.

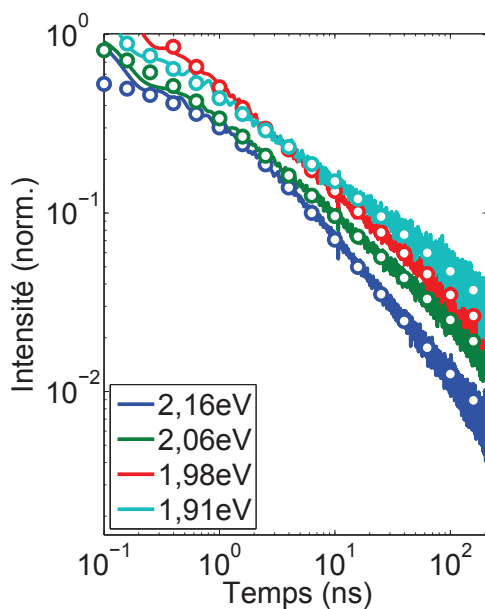


Figure 4.39 – Modèle CS appliqué à la PLRT du MN520aD à 291 K.

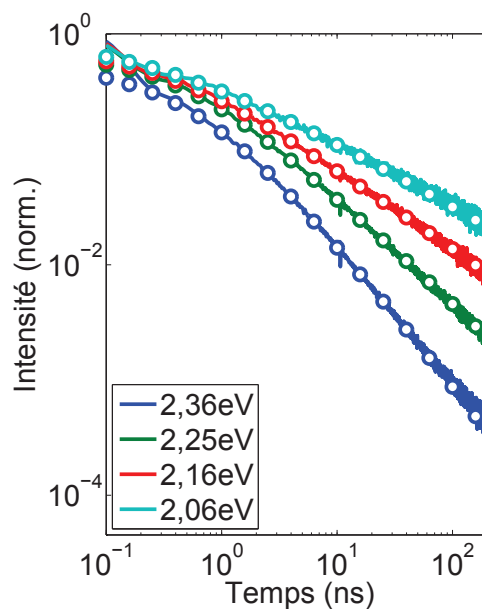


Figure 4.40 – Modèle CS appliqué à la PLRT du MN520bD à 291 K.

que permettre une dynamique exponentielle permet de reproduire les observations même à très court temps. La figure 4.41 montre en effet que le modèle de séparation de charge

reproduit aussi très bien les observations jusqu'à très court temps. L'ajustement est en fait encore plus adéquat que pour la loi combinée.

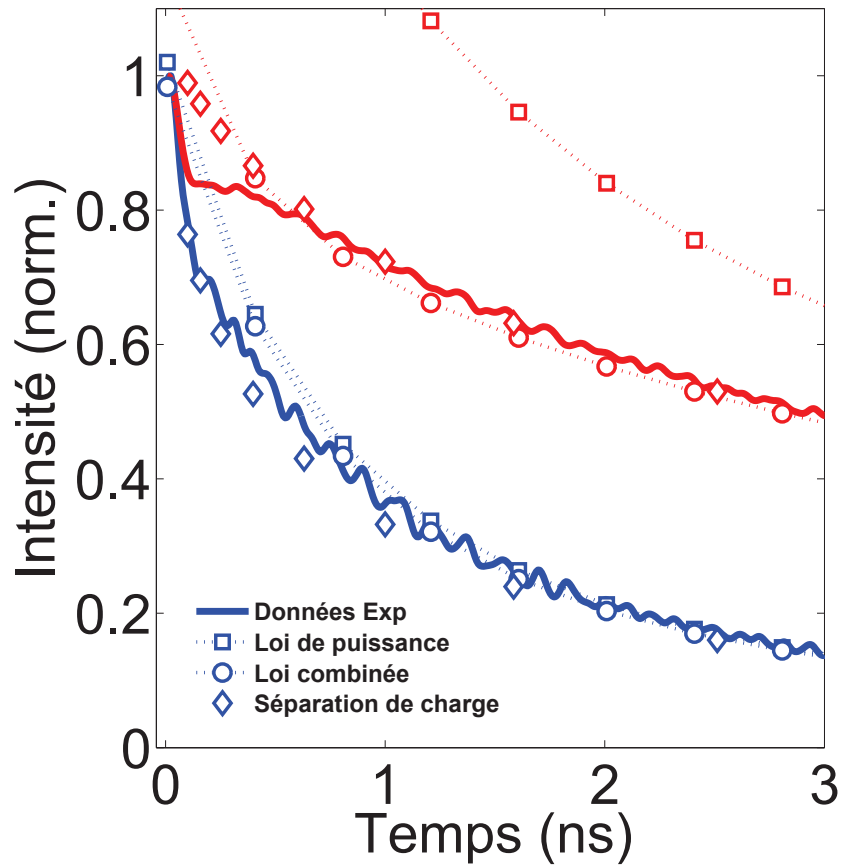


Figure 4.41 – Dynamique d'émission à très courts temps du MN648D à 17 K aux énergies d'émission de 2,36 eV (bleu) et 2,16 eV (rouge), comparée aux deux modèles empiriques et au modèle de séparation de charge.

Les paramètres libres μ , Γ_{rad} et Γ_{esc} permettant de produire les courbes des figures précédentes sont présentés à la figure 4.42 pour les courbes à température de la pièce et à la figure 4.43 pour la comparaison avec l'émission à basse température des échantillons MN648D et MN647D.

Le comportement des paramètres en fonction de l'énergie d'émission n'est pas trivial. Sauf pour l'émission du MN520aD, le paramètre Γ_{rad} augmente avec l'énergie d'émission pour toutes les configurations de NFs. Les paramètres μ et Γ_{esc} ont plutôt un

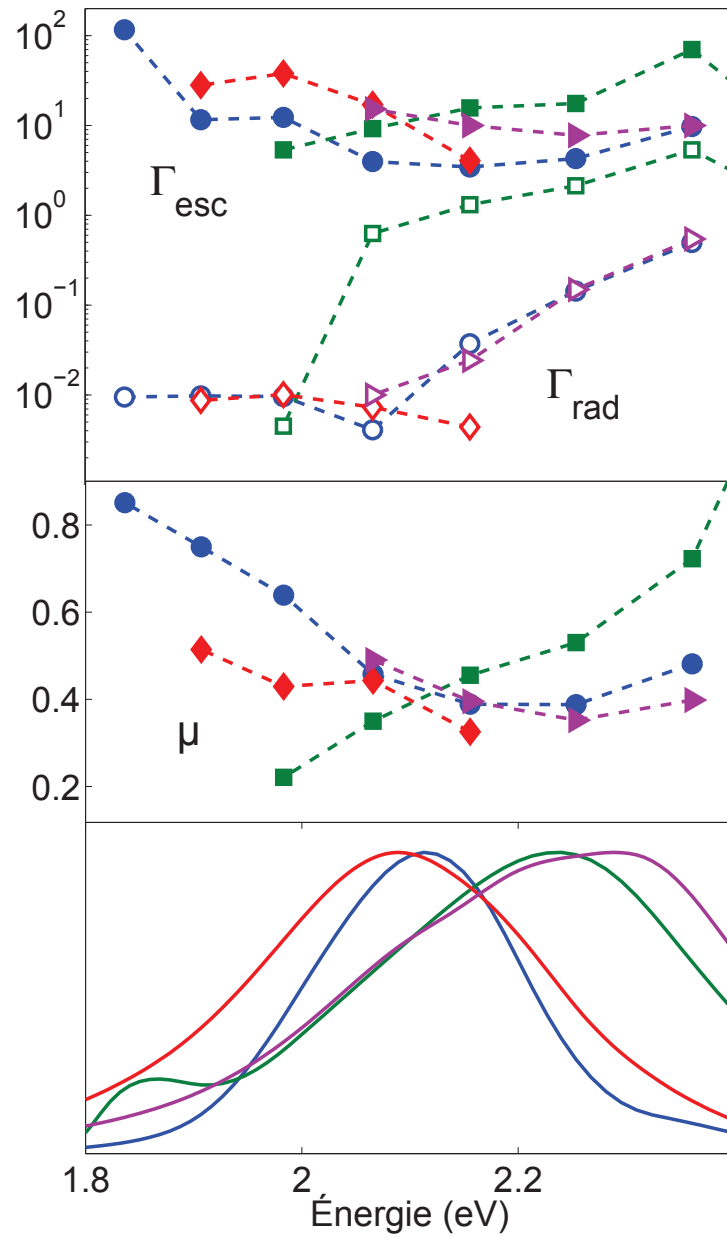


Figure 4.42 – Paramètres μ , Γ_{rad} et Γ_{esc} du modèle de séparation de charge permettant de reproduire les courbes de décroissance à température de la pièce de 0 à 210 ns. Les échantillons MN648D, MN647D, MN520aD et MN520bD sont respectivement représentés par les cercle bleus, les carrés verts, les losanges rouges et les triangles mauves. Les courbes en trait plein sont les spectres de PLIT tels que montrés à la figure 3.8.

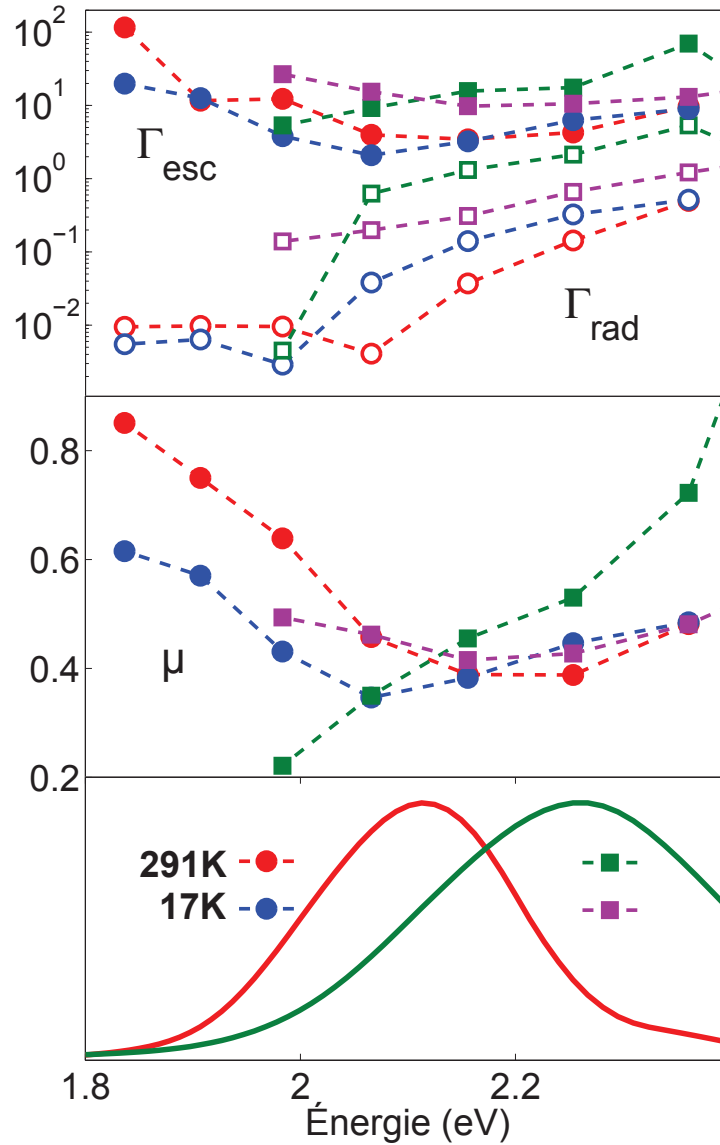


Figure 4.43 – Paramètres μ , Γ_{rad} et Γ_{esc} du modèle de séparation de charge permettant de reproduire les courbes de décroissance à température de la pièce de 0 à 210 ns. Les échantillons MN648D, MN647D, sont respectivement représentés par les cercles rouges (291 K) et bleus (17 K) et par les carrés verts (291 K) et mauves (17 K) . Les courbes en trait plein sont les spectres de PLIT des échantillons à température de la pièce.

comportement parabolique avec une décroissance à basse énergie suivie d'une remontée des paramètres à plus haute énergie. Le point de courbure de ces paramètres coïncident très grossièrement avec le maximum d'émission en PLIT. Dans tous les cas, les comportements de μ et Γ_{esc} sont très reliés. Cette liaison était attendue puisque nous avons vu que c'est le paramètre C, qui dépend de ces deux paramètres, qui influait le comportement à long temps et donc que, pour un ν fixe, Γ_{esc} dépend de μ ¹². De la figure 4.43 on ne peut facilement observer un effet de la température sur les paramètres. Ces derniers suivent les mêmes tendances qu'observées à haute température.

4.4 Mesures à très long temps

La question de l'énergie totale émise par une photoluminescence suivant une loi de puissance avec un exposant caractéristique plus faible que 1 est résolue par ce modèle qui semble bien reproduire les courbes mesurées dans les 210 premières nanosecondes d'émission. Nous devons nous rappeler que, pour ce modèle, l'exposant de la loi de puissance est $(1 + \mu)$ et les valeurs de μ obtenues sont entre 0 et 1. L'énergie totale émise n'est donc plus divergente.

Cependant, il s'agit des mêmes courbes dont le modèle empirique (équation 4.3) nous donnait des exposants caractéristiques plus petits que 1. Cette ambiguïté provient de la flexibilité du modèle et de son comportement à long temps.

De l'analyse du modèle (voir figure 4.44) nous pouvons voir que pour des valeurs de Γ_{esc} élevés, la décroissance ne passe pas directement d'une dynamique en exponentielle étirée vers une loi de puissance en $(1 + \mu)$. Sur un intervalle intermédiaire dont la taille dépend de la valeur de Γ_{esc} , la décroissance adoptera un profil de décroissance en loi de puissance avec $I(t) \propto t^{-(1-\mu)}$ [6]¹³, c'est-à-dire avec un exposant plus petit que 1. Les courbes de la figure 4.44 ont été obtenues par inversion de Laplace de l'équation 4.19.

Si les courbes observées jusqu'alors tombent bien dans cet intervalle, en étendant la plage temporelle de nos mesures, il devrait être possible d'observer le passage de

12. Alors que le contraire est faux, μ ne dépend pas de Γ_{esc} puisque μ détermine seul la pente de la loi de puissance à très long temps.

13. Loi empirique.

$I(t) \propto t^{-(1-\mu)}$ vers $I(t) \propto t^{-(1+\mu)}$ ¹⁴. Pour faire ces mesures, nous réduisons le taux de répétition du sélecteur d'impulsions de 4,76 MHz vers 37,11 kHz, ce qui correspond à une plage temporelle effective de 26 950 ns entre chaque impulsion. L'intervalle de temps associé à chaque canal du HydraHarp400 passe de 8 ps à 1,024 ns. Le nombre de canaux utilisés demeure de ce fait constant. Les courbes ainsi obtenues sont présentées dans les figures suivantes (figures 4.45 à 4.48).

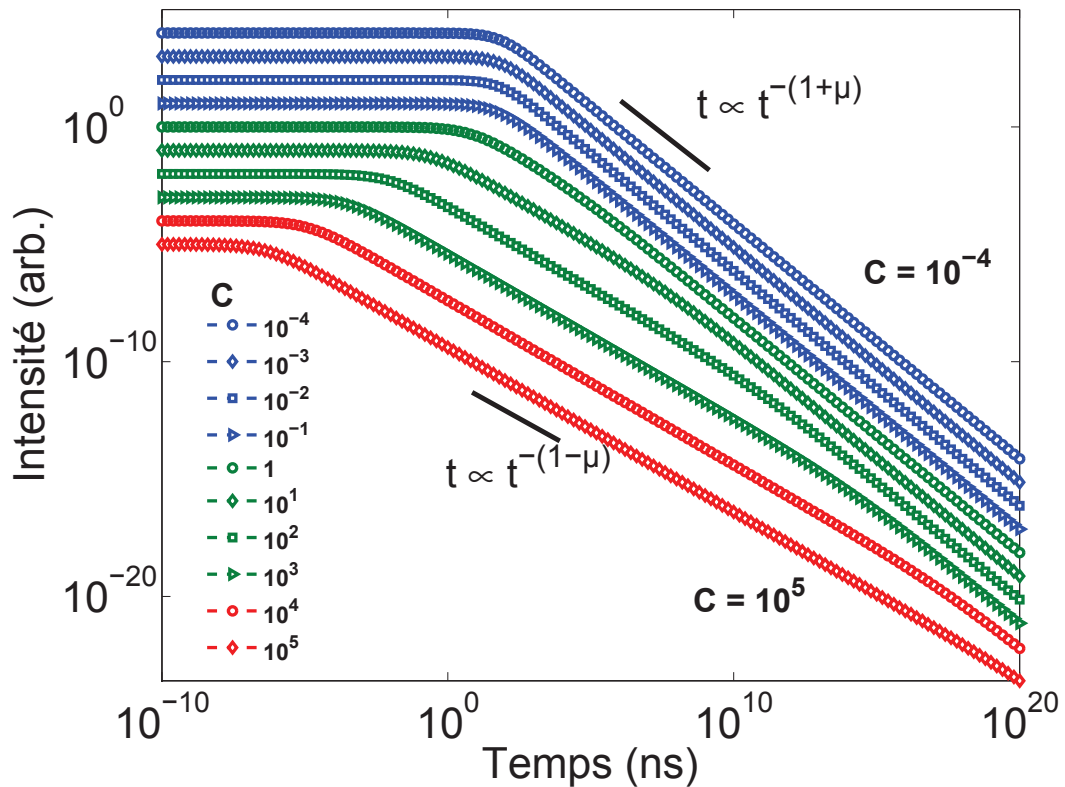


Figure 4.44 – Simulation des courbes de décroissance à très long temps du modèle de séparation de charge en fonction de C . Cette figure s'inspire énormément de la figure 6.9 a) de Brosseau 2009 [6]. Les paramètres sont $\Gamma_{rad}=0,1$ et $\mu=0,3$.

Le comportement biphasique à long temps est facilement observable. Le changement de dynamique est brusque ¹⁵ et nous pouvons voir que la loi de puissance observée à court temps était bien une loi de puissance et non une interprétation erronée

¹⁴. Et donc d'un $I(t) \propto t^{-\alpha_1}$ avec $\alpha_1 < 1$ vers un $I(t) \propto t^{-\alpha_2}$ avec $\alpha_2 > 1$

¹⁵. L'échelle logarithmique est trompeuse. Le changement se fait en réalité sur une plage de plusieurs centaines de nanosecondes.

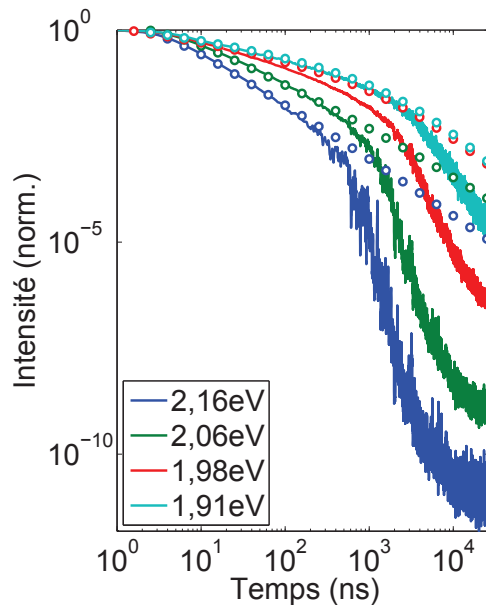


Figure 4.45 – PLRT du MN648D à 23 K avec un taux de répétition de 37 kHz et une résolution de 1,024 ns. Les courbes pointillées représentent l’ajustement du modèle avec les paramètres obtenus précédemment.

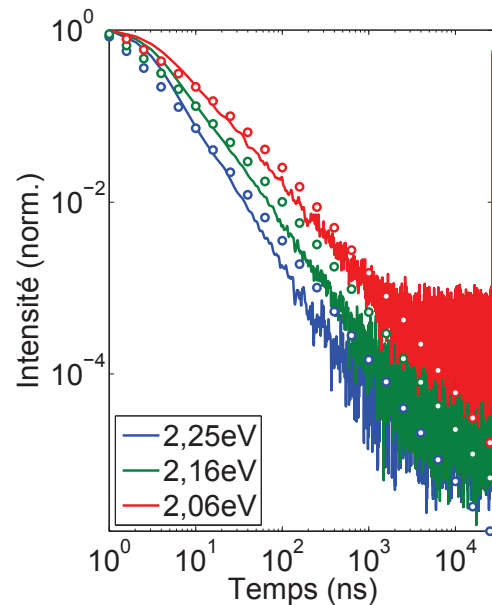


Figure 4.46 – PLRT du MN647D à 23 K avec un taux de répétition de 37 kHz et une résolution de 1,024 ns. Les courbes pointillées représentent l’ajustement du modèle avec les paramètres obtenus précédemment.

d’une émission exponentielle ou exponentielle étirée écrasée par l’échelle logarithmique. Ces figures présentent des similarités avec les courbes de la figure 4.44. Dans les deux cas, nous pouvons observer le passage d’une recombinaison en loi de puissance de faible pente vers une loi de puissance à plus forte pente, bien que le coude soit beaucoup plus rapide dans nos observations que dans les simulations. Un paramètre $C=1$ ($\Gamma_{esc} = 4,47 \text{ ns}^{-1}$ si $\Gamma_{rad} = 0,1$ et $\mu=0,3$) est associé à un coude dans les environs de 1000 ns et c’est autour de ce temps que nous observons les changements de dynamiques pour des valeurs de Γ_{esc} semblables (voir figure 4.42). Par contre, comme nous le verrons, il y a aussi des différences majeures entre les observations et les simulations.

Le temps où s’effectue le changement de dynamique diminue avec l’énergie d’émission. Ce n’est pas seulement expliqué par le fait que la dynamique de recombinaison soit plus rapide à haute énergie puisque le changement de dynamique ne se fait pas à une intensité précise. Pour le MN648D par exemple, le « coude » se produit autour de

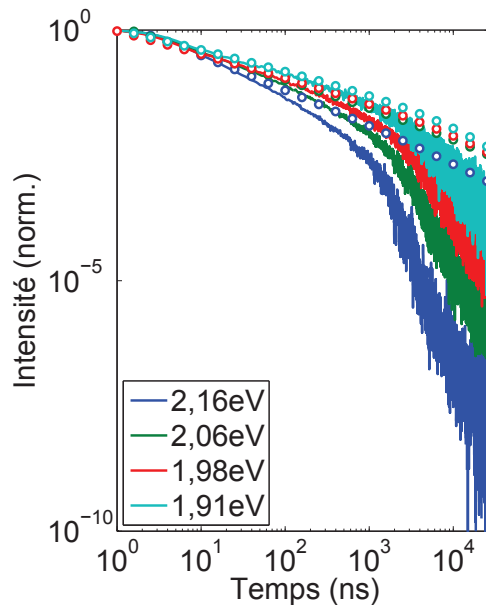


Figure 4.47 – PLRT du MN520aD à 23 K avec un taux de répétition de 37 kHz et une résolution de 1,024 ns. Les courbes pointillées représentent l’ajustement du modèle avec les paramètres obtenus précédemment.

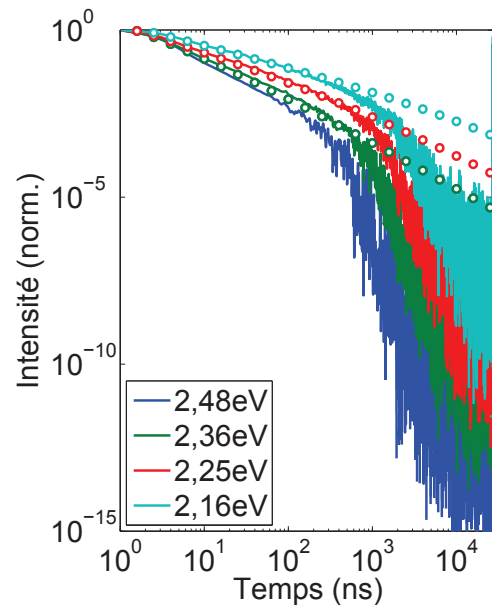


Figure 4.48 – PLRT du MN520bD à 23 K avec un taux de répétition de 37 kHz et une résolution de 1,024 ns. Les courbes pointillées représentent l’ajustement du modèle avec les paramètres obtenus précédemment.

300 ns après une perte de trois ordres de grandeur en intensité à 2,16 eV alors que pour l’émission à 1,91 eV, il apparaît à 2000 ns après une perte de seulement deux ordres de grandeurs.

Les exposants α de l’échantillon MN647D étaient, aux énergies de la figure 4.46, plus grand que 1. Le problèmes de la normalisation de l’énergie totale émise ne se présentait donc pas pour cet échantillon et un comportement biphasique n’était pas nécessaire. Nous voyons en effet que le comportement en $t^{-\alpha}$ se poursuit à très grand temps jusqu’à ce que l’émission se perde dans le bruit de fond.¹⁶ Cependant, bien que le comportement biphasique ne soit pas physiquement nécessaire, le fait qu’il soit observé

16. Le bruit de fond apparaît à $I=10^{-4}$, ce qui est peu comparé à l’émission encore visible des autres échantillons après une perte d’intensité de 10 ordres de grandeurs. Le taux de comptage pour les mesures du MN647D à 37 kHz était énormément plus faible que pour les autres échantillons. Le rapport de l’intensité initiale de l’émission sur le niveau du bruit de fond est donc beaucoup plus faible. Ce qui explique que l’émission meure après seulement 4 ordres de grandeur en intensité.

dans les autres échantillons témoigne d'une différence majeure dans la dynamique de recombinaison des porteurs de charges dans le MN647D. Notamment, le tableau 4.I montre que les exposants des courbes du MN520bD à 23 K sont également plus grand que 1 à court temps et nous observons néanmoins un changement dans la dynamique de recombinaison.

Les marqueurs dans les figures représentent le modèle de séparation de charge appliqué aux courbes de décroissance en utilisant les mêmes paramètres montrés à la figure 4.43. Dans la moitié des cas, l'ajustement fonctionne bien jusqu'au changement de dynamique des lois de puissance. Pour l'autre moitié, les comportements des deux ensembles de courbes demeurent similaires, mais ne coïncident pas parfaitement. Il faut se rappeler que les deux ensembles de mesures n'ont pas été pris avec les mêmes paramètres expérimentaux. La puissance d'excitation n'était pas la même, ni la zone sondée sur l'échantillon.

Bien que la figure 4.44 montre que le modèle permette un comportement biphasique, sa dynamique n'est pas la même que ce que nous observons dans l'émission des échantillons. En utilisant le modèle empirique en loi de puissance (équation 4.3), on peut retirer les exposants caractéristiques des figures 4.45, 4.47 et 4.48 tel que démontré à la figure 4.49. En supposant la validité du modèle de séparation de charge, nous pouvons extraire les paramètres μ à court temps en utilisant $\alpha = 1 - \mu$ et à long temps en utilisant $\alpha = 1 + \mu$. Les paramètres trouvés sont indiqués dans le tableau 4.I. Il est immédiatement évident que le comportement biphasique observé n'est pas le même que celui prédit par le modèle de séparation de charge. Les valeurs de μ à court et long temps obtenus par cette méthode sont très différents pour chacune des courbes. Le modèle de séparation de charge n'est donc plus valide à ces temps.

4.5 Discussion

Effet de puissance et paramètres de croissance

Dans l'hypothèse de la recombinaison radiative centrée sur des nano-agrégats d'indium nous avons posé l'hypothèse sous-jacente que le mécanisme d'émission ne dépen-

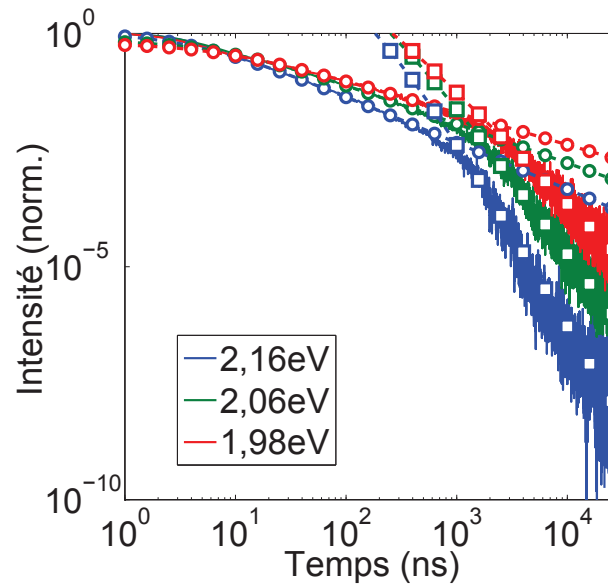


Figure 4.49 – Extraction des exposants caractéristique des deux dynamiques en loi de puissance observées dans l’émission à long temps du MN520aD.

dait que de la distribution, pour la largeur de l’émission, et de la composition en indium, pour l’énergie d’émission, des nano-agrégats. Cette hypothèse sous-entend que le profil d’une courbe de décroissance ne doit dépendre que de l’énergie d’émission (composition de l’agrégat) et que la puissance d’excitation ne devrait pas influencer ces profils (seulement l’intensité absolue).

Cette hypothèse est bien entendue mise à mal par au moins trois de nos observations. Premièrement, malgré l’émission intégrée en temps presque identique des échantillons MN520aD et MNX520D, leur profil de PLRT, pour les mêmes énergies d’émission est très différent. La décroissance de l’émission du MNX520D est de deux à trois fois plus rapide que l’émission du MN520aD. Ces deux échantillons partagent la même configuration¹⁷ et la même composition moyenne d’indium¹⁸. La différence majeure est qu’il ont été crû à près d’une année d’intervalle. C’est-à-dire que, contrairement aux échantillons MN520aD et MN520bD, le MN520aD et le MNX520D ne sont pas deux sections de la même gauffre. Ce serait donc qu’un des paramètres de croissance qui ne modifie ni

17. 3 inclusions par NF, ≈ 10 nm de hauteur par inclusion

18. Même spectre de PLIT

		α	α	μ	μ
		Court temps	Long temps	Court temps	Long temps
648D	575	$1,486 \pm 0,009$	$6,4 \pm 0,2$	-0,486	5,4
	600	$1,140 \pm 0,005$	$4,56 \pm 0,07$	-0,140	3,56
	625	$0,789 \pm 0,004$	$4,75 \pm 0,07$	0,211	3,75
	650	$0,597 \pm 0,004$	$2,778 \pm 0,007$	0,403	1,778
520aD	575	$0,996 \pm 0,005$	$4,04 \pm 0,04$	0,004	3,04
	600	$0,843 \pm 0,004$	$3,21 \pm 0,02$	0,157	2,21
	625	$0,689 \pm 0,005$	$2,44 \pm 0,01$	0,311	1,44
	650	$0,54 \pm 0,01$	$1,603 \pm 0,001$	0,46	0,603
520bD	500	$1,49 \pm 0,03$	$8,7 \pm 0,4$	-0,49	7,7
	525	$1,26 \pm 0,01$	$6,2 \pm 0,8$	-0,26	5,2
	550	$1,081 \pm 0,007$	$5,5 \pm 0,3$	-0,081	4,5
	575	$0,921 \pm 0,008$	$4,43 \pm 0,09$	0,079	3,43

Tableau 4.I – Exposants caractéristiques des dynamiques en loi de puissance à long temps pour les échantillons MN648D, MN520aD et MN520bD à 23 K. Les incertitudes sur les valeurs de μ sont les mêmes que sur les valeurs de α correspondantes. Les valeurs négatives de μ à court temps signifient que la pente de la loi de puissance à court temps est plus grande que 1.

la configuration, ni la composition des NFs, joue un rôle majeur dans la dynamique de la recombinaison radiative.

Deuxièmement, la figure 4.18 montre que l'affirmation qu'à une énergie d'émission soit associée une et une seule dynamique de recombinaison est erronée. Bien qu'il soit facile d'observer une forte corrélation entre le taux et l'énergie d'émission, la relation n'est pas parfaitement linéaire et l'exposant caractéristique de l'émission en loi de puissance dépend également de la configuration des NFs ainsi que de leur température. Encore une fois, ceci signifie qu'un ou plusieurs des paramètres de croissances ont un effet insoupçonné sur les mécanismes d'émission. Il pourrait s'agir d'un effet de la structure des NFs, mais on ne peut observer aucune corrélation importante à partir de l'étude de ces quatre échantillons seulement.

Enfin, l'observation d'un effet de la puissance d'excitation sur le profil de la recombinaison radiative est tout à fait inattendu. L'écrantage de la QCSE ou une recombinaison de type donneur-accepteur en régime non saturé peuvent expliquer l'observation d'un effet de puissance. L'absence d'un effet de puissance sur les spectres intégrés en temps

font douter de la première hypothèse, alors que les ordres de puissances d'excitation utilisés sont compatibles avec la seconde. Cependant, comme la puissance d'excitation ne modifie pas l'énergie d'émission, l'hypothèse d'une dynamique unique par énergie d'émission est incompatible avec un effet de puissance.

Il a déjà été dit que la puissance laser était surveillée attentivement durant chaque mesure. Cet énoncé est grandement exagéré. Des mesures préliminaires avaient laissée croire que la puissance d'excitation n'avait aucun effet sur l'émission et la photodiode qui surveillait la puissance a été retirée du montage à maintes reprises pour permettre un gain dans l'intensité d'émission. Comme la puissance n'a pas été acquise précisément à chaque mesure, si l'effet de puissance est confirmé, il pourrait permettre d'expliquer la différence dans l'émission du MN520aD et du MNX520D, ainsi que la dispersion des paramètres α de la loi empirique. Le recours à ce mystérieux paramètre de croissance ne serait plus nécessaire. Par contre, étant donné l'ampleur des différences observées comparée à l'amplitude de l'effet de puissance mesurée, cette solution est improbable.

Néanmoins, il est clair que le mécanisme d'émission est plus complexe qu'on pouvait initialement le penser et que l'énergie d'émission n'est pas le seul facteur contrôlant la dynamique de l'émission.

Modèles et séparation de charge

La mise en situation du modèle de séparation de charge s'applique bien à l'hypothèse de recombinaison radiative centrée sur des nano-agrégats d'indium. Dans ce modèle, l'état brillant représente une paire électron-trou situé sur un même agrégat ou des agrégats proches voisins alors que l'état sombre correspond à des porteurs spatialement séparés dans l'inclusion d'InGaN. Le recyclage permis par le modèle se traduit par la diffusion des porteurs d'un agrégat à l'autre par effet tunnel.

L'augmentation du paramètre Γ_{rad} avec l'énergie d'émission est tout à fait cohérent avec ce cas de figure. Plus la concentration d'indium augmente, plus les puits d'un agrégat deviennent profonds et l'émission se fait à basse énergie. Des puits profonds réduisent le recouvrement des fonctions d'onde des porteurs situés dans un même agrégat (état brillant) ce qui fait diminuer le taux de recombinaison radiative. L'augmentation de

Γ_{esc} avec l'énergie passé le pic d'émission pourrait également s'expliquer par le fait que des puits profonds (riches en indium - faible énergie d'émission) freine la diffusion des porteurs vers des agrégats fortement séparés spatialement.

La remontée de Γ_{esc} à basse énergie pourrait être associée à des agrégats d'indium de plus en plus étendus spatialement. Une émission à 1,9 eV, par exemple, est associée (par l'équation 1.2) à une composition de $\approx 42\%$ d'indium. Il n'est pas absurde de penser qu'un agrégat montrant une composition de 42% d'indium n'ait pas la même taille qu'un agrégat avec 30% d'indium (émission à 2,3 eV). À partir d'une certaine taille d'agrégat, le recouvrement des fonctions d'onde de deux porteurs situés dans des puits de potentiels de part et d'autre d'un même agrégat peut être nul et, dans le cadre du modèle de séparation de charge, les porteurs sont considérés dans un état sombre. Comme la composition d'un agrégat n'est pas uniforme, qu'un porteur diffuse d'une zone de $\text{In}_{0,4}$ vers une zone, par exemple, de $\text{In}_{0,35}$ associé aux bords du même agrégat n'est pas improbable. Une telle transition serait comptée dans Γ_{esc} . Plus la taille d'un agrégat augmente, plus la probabilité qu'une diffusion de porteurs soit considérée comme une transition dans l'état sombre augmente. Cette hypothèse a l'avantage d'expliquer aussi pourquoi on ne voit pas le même comportement dans l'évolution du paramètre Γ_{rad} . La taille d'un agrégat n'influençant pas particulièrement la probabilité de recombinaison de deux porteurs de puits adjacents.

Il faut comprendre que cette hypothèse est purement qualitative et faute d'un moyen d'étudier la taille des agrégats en fonction de leur composition, les études effectuées dans ce travail ne permettent pas de la vérifier.

Bien que nous ayons démontré que l'émission à très court temps possède une composante exponentielle pouvant être reproduite par le modèle, le grand rapport $\Gamma_{esc}/\Gamma_{rad} > 20$ ne nous permet pas de voir clairement le passage de l'exponentielle vers la loi de puissance tel qu'observé dans Brosseau *et coll.*[26] par exemple. Encore une fois, le lien entre les valeurs des paramètres du modèle et la structure des NFs est difficile à établir.

Le paramètre μ prend des valeurs conventionnelles, tout à fait raisonnables.[26, 39] Son comportement en fonction de l'énergie d'émission est plus particulier et semble dépendre de la position de l'énergie d'émission par rapport au maximum d'émission.

4.5.0.1 Mesures à long temps

Pour ce qui est des observations à long temps, le long temps de vie de l'émission, qui perdure même après 20 000 ns confirme ce que nous savions déjà. C'est-à-dire que peu importe le mécanisme exact d'émission, la localisation des porteurs doit être très forte pour justifier un temps de vie si long. Lähnemann *et coll.* observaient une perte d'intensité de un à deux ordres de grandeurs après 900 ns d'émission. Nous observons une perte d'intensité semblable. Pour beaucoup des courbes observées, le changement de dynamique d'émission se produit peu après 900 ns. Si Lähnemann *et coll.* avait pu étendre légèrement leur plage temporelle, il aurait été intéressant de voir si leur échantillon, qui semble démontrer un comportement semblable au nôtre (si ce n'est l'influence de la puissance d'excitation sur la PLIT), exhibait le même changement brusque dans la dynamique d'émission.

Finalement, le fait que le comportement biphasique observé à long temps dans l'émission de nos échantillons ne suit pas exactement la prédiction du modèle de séparation de charge pour un comportement semblables signifie que le modèle échoue à reproduire exactement nos observations. Un travail supplémentaire sera nécessaire pour comprendre la raison de cette limitation. Une piste de solution pourrait venir de la compréhension que le comportement biphasique prédit par le modèle est purement phénoménologique. Le passage vers une pente plus faible que 1 du modèle ne sert pas à garantir une normalisation de l'énergie totale émise. Le modèle n'est pas conçu en fonction d'une quantité limitée de recombinaison de porteurs de charge. Il ne prédit donc aucun phénomène de déplétion des porteurs tel qu'il doit obligatoirement se produire dans nos échantillons et dont nous pensons que le comportement à très grand temps des courbes à 2,36 et 2,06 eV de la figure 4.45 ainsi que celles de la figure 4.46 en est le témoin. Retravailler le modèle en limitant la quantité de recombinaisons radiatives pourrait permettre de combler cette dernière faille dans la description du comportement biphasique à long temps.

CHAPITRE 5

ANISOTROPIE

Comme il a été mentionné au chapitre 2, les mesures d'anisotropie de photoluminescence nous donnent un moyen d'observer directement, sans modèle, l'importance des champs électriques (piézoélectriques et de polarisation spontanée) dans les mécanismes de recombinaison radiative dans les NFs d'InGaN.

L'effet de la puissance d'excitation sur la photoluminescence résolue en temps ainsi que l'évolution de son profil avec le temps d'émission pourraient être expliqués par la présence de la QCSE et donc des champs électriques non totalement annihilés par la relaxation des contraintes. Par contre, le modèle de recombinaison à trois niveaux permet d'ailleurs de reproduire parfaitement les courbes de décroissance en faisant appel à une distribution exponentielle des centres de localisation totalement indépendante des champs électriques. La force du modèle réside dans l'application au comportement à moyen et court temps. Nous avons vu que les courbes sont plus difficiles à reproduire à très long temps.

Il peut donc être nécessaire d'envisager la situation intermédiaire où la localisation indépendante des porteurs sur des nano-agrégats riches en indium est légèrement affectée par la QCSE. Cette influence peut ne pas être effective tout au long de la décroissance. On peut, par exemple, imaginer une recombinaison à très court temps des porteurs avant leur capture par les centres de localisation. Ces porteurs "libres" seraient alors affectés par les champs électriques et nous observerions de l'anisotropie à court temps.

L'influence pourrait être effective à tout temps. Les champs électriques étant, par supposition, faibles devraient affecter beaucoup plus les états faiblement localisés, c'est-à-dire les états avec une faible concentration d'indium. Les photons émis à grande énergie auraient donc plus de chances de témoigner de la présence des champs électriques et nous devrions observer de l'anisotropie de photoluminescence pour les courbes à haute énergie d'émission.

5.1 Traitement supplémentaires

L'anisotropie de photoluminescence se calcule avec l'équation 1.4 où chaque $I_x(t)$ ¹ représente une courbe du même type que celles analysées en détails au chapitre 4. Le traitement général (déconvolution, ajustement des temps de référence, soustraction du bruit, etc.) est donc le même.

L'anisotropie nécessitant une comparaison de quatre courbes de TCSPC selon une base absolue², il faut s'assurer de la constance de l'excitation tout au long d'une même mesure et d'une mesure à l'autre. Chaque courbe d'une même série de mesures³ sera donc normalisée par la puissance de l'excitation laser moyennée sur le temps complet de la mesure de TCSPC. Par contre, la déviation d'une partie du faisceau vers la diode qui surveille la puissance d'excitation est elle-même coûteuse en intensité. Les mesures d'anisotropie ajoutant déjà deux polariseurs linéaires dans le montage, les intensités de détection sont généralement très faibles.

Pour les échantillons émettant peu, cette perte d'intensité est un problème puisqu'elle demande un temps de mesure beaucoup trop long. Un compromis a été fait en soustrayant la surveillance de la puissance d'excitation. Une lame semi-transparente de meilleure qualité réfléchissant autour de 1% du faisceau⁴ aurait été optimale pour cette expérience. En théorie, les polarisations d'excitation étant placées à $\pm 45^\circ$ et le laser étant intrinsèquement polarisé verticalement, les puissances d'excitation aux deux polarisations possibles devraient être égales entre elles et valoir la moitié de la puissance laser⁵.

En pratique, les polarisations à $\pm 45^\circ$ ont été déterminées par l'application de la loi de Malus à l'intensité lumineuse mesurée sur une photodiode au silicium temporairement placée directement après le premier polariseur.⁶ À ces longueurs d'onde, la photodiode

1. $x = \{\parallel, \perp\}$

2. Ce ne sont pas les intensités relatives qui nous intéressent, mais bien les intensités par rapport à un bruit de fond expérimental constant pour toutes les courbes.

3. Quatre courbes par mesure d'anisotropie correspondant aux polarisations DD, DG, GG et GD.

4. Contrairement à une lame de verre avec une réflexion de près de 30%

5. Loi de Malus à 45°

6. $I(\theta) = I_0 \cos^2(\theta - \phi)$ où ϕ est l'angle de la polarisation du laser avant le polariseur. En trouvant ϕ , on ajoute 45° pour trouver la polarisation G et on soustrait 45° pour trouver la polarisation D.

mesurait en effet la même intensité ($I_0/2$). Par contre, lors des mesures d'anisotropie, la photodiode permanente recueillant une partie du faisceau déviée par une lame de verre ne mesurait pas la même intensité. La figure 5.1 montre par exemple l'intensité mesurée par la photodiode lors de la mesure d'anisotropie de l'échantillon MN520C à 1,98 eV.

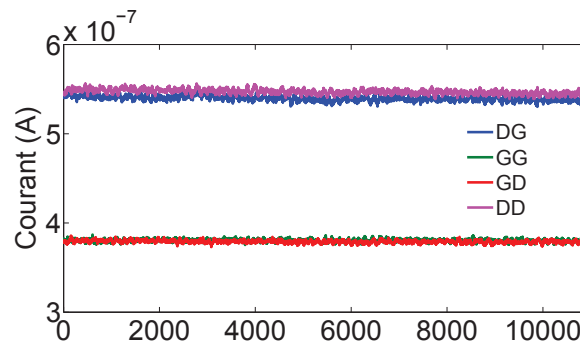


Figure 5.1 – Puissance laser mesurée du début à la fin d'une mesure d'anisotropie. L'axe des abscisses, sans unité, peut être relié au temps de mesure avec la première valeur associée au début de la prise de mesure et la dernière valeur à la fin de la mesure.

L'excitation est constante le long d'une mesure, mais la puissance est 30% plus grande pour les polarisations d'excitation D. Ces deux tendances ne sont pas constantes. Pour la mesure de l'anisotropie de l'échantillon MN648C par exemple :

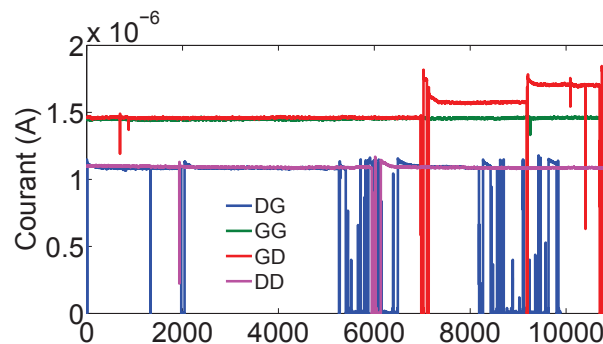


Figure 5.2 – Puissance laser mesurée du début à la fin d'une mesure d'anisotropie.

Non seulement les polarisations incidentes G deviennent dominantes, mais l'intensité laser n'est plus constante durant une mesure complète. La normalisation peut quand même être effectuée en retirant les données aberrantes.⁷ La moyenne de puissance pour

7. Par données aberrantes, nous signifions les données où le laser a hors de tout doute cessé de pulser.

chaque polarisation sera extraite de courbes ressemblant à :

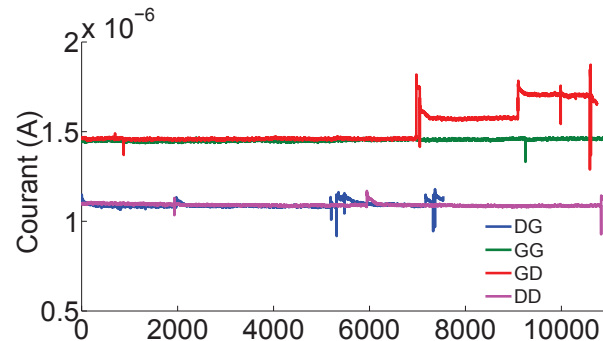


Figure 5.3 – Puissance laser mesurée du début à la fin d’une mesure d’anisotropie dont les données aberrantes ont été retirées.

Dans ce cas-ci par exemple, la courbe DG doit être normalisée par le courant moyen, mais également par le temps de mesure puisque le laser ayant occasionnellement cessé de pulser, la mesure s’est déroulée durant un temps effectif plus court. On ne peut expliquer aisément la prédominance tantôt de la polarisation D et tantôt de la polarisation G, mais nous voyons qu’une surveillance constante de la puissance laser est nécessaire pour assurer la justesse des mesures d’anisotropie. Le compromis énoncé auparavant nuit donc à la valeur des mesures où la surveillance de la puissance laser a été retirée.

Finalement, les mesures d’anisotropie étant extrêmement bruyantes par défaut⁸, seul le lissage des courbes permettra d’observer les changements dans la valeur de l’anisotropie en fonction du temps.

Toutes ces considérations prises en compte et combinées aux polarisation en $\pm 45^\circ$ au lieu de vertical et horizontal et à la comparaison des quatre configurations de mesures possibles⁹, nous devrions être complètement affranchi de l’anisotropie intrinsèque du système.

8. Puisqu’elles impliquent la division de courbes déjà bruyantes.

9. DD, DG, GD et GG

5.2 Résultats

Dans la prochaine section, nous présenterons les résultats des mesures d'anisotropie obtenus selon la méthode décrite au chapitre 2. Les mesures des échantillons couchés (configuration C) ont été prises à température pièce, alors que le reste des mesures ont toutes été prises à 31 K. Les énergies d'émission mesurées varient selon l'échantillon.

Énergie d'émission

Il est utile de situer l'énergie d'émission où l'anisotropie a été mesurée par rapport au profil complet d'émission. Les figures 5.4 à 5.10 indiquent par une flèche la position en énergie des courbes des figures précédentes. Une flèche rouge indique la position de l'anisotropie à température pièce des échantillons couchés. Une flèche bleue correspond à l'émission à 31 K des échantillons en configuration D. Une flèche mauve représente une énergie d'émission étudiée dans les deux cas. On se rappelle que la sonication n'influence pas le profil d'émission intégrée en temps, même dans le cas du MN520aD versus MNX520D.

Configuration D à 31 K

Certaines circonstances expérimentales ont fait en sorte que les mesures d'anisotropie à 31 K n'ont pas été normalisées en fonction de la puissance d'excitation. Cependant, les mesures à cette température concernent seulement les échantillons en configuration D. Comme nous en discuterons plus loin, cette configuration permet difficilement de conclure quoi que ce soit sur l'influence de champs électriques parallèles à l'axe de croissance des NFs.

Configuration C à 291 K

Seuls les échantillons en configuration C à 291 K ont été normalisés selon la puissance d'excitation. Seule l'anisotropie du MN648C a été tentée à basse température. Les comportements observés seront décrits en discussion.

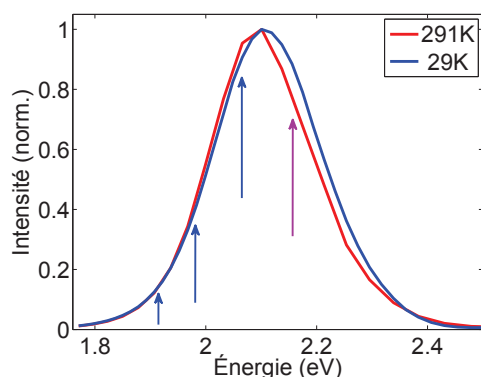


Figure 5.4 – Profil de photoluminescence du MN648D. Se référer à la section « Énergie d'émission » pour la signification des flèches.

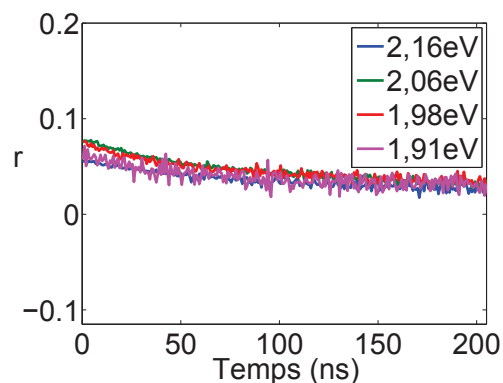


Figure 5.5 – Anisotropie de photoluminescence du MN648D à 31 K. Énergies d'émission en légende.

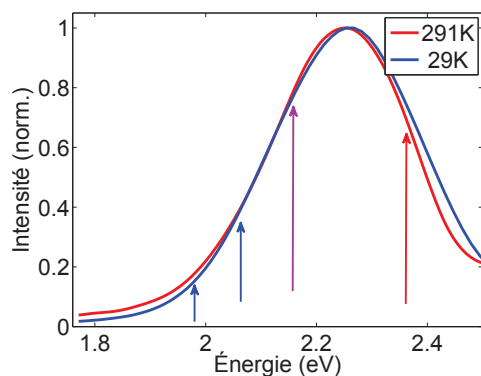


Figure 5.6 – Profil de photoluminescence du MN647D.

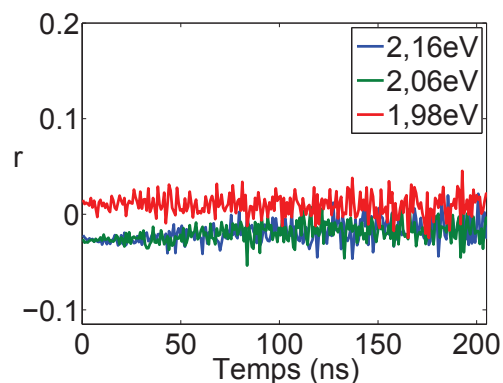


Figure 5.7 – Anisotropie de photoluminescence du MN647D à 31 K. Énergie d'émission en légende.

Le comportement temporel de l'anisotropie des échantillons D semble plus changeant que pour les échantillons C. Les courbes du MN648D et MN520bD décroissent graduellement de $r = 0,07 \pm 0,01$ à $r = 0,04 \pm 0,01$ en 210 ns. Les courbes à 2,16 et 2,06 eV du MN647D se superposent parfaitement. Pour ces courbes, l'anisotropie semble augmenter légèrement dans les premières 50 ns pour demeurer stable ensuite à $r \approx -0,01$. L'anisotropie à 1,98 eV ne démontre aucun comportement temporel et demeure constante à $r \approx 0,01$. Pour le MN520aD, seule l'anisotropie à 2,16 eV démontre

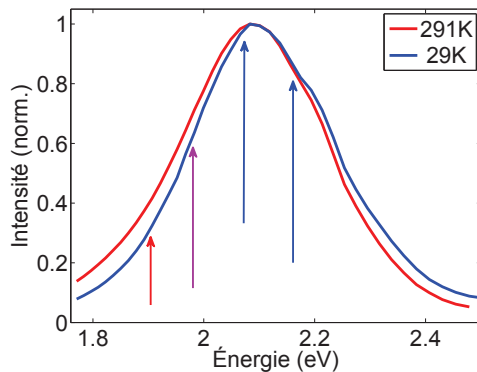


Figure 5.8 – Profil de photoluminescence du MNX520D.

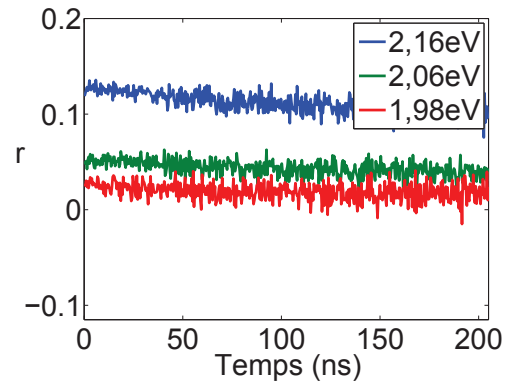


Figure 5.9 – Anisotropie de photoluminescence du MN520aD à 31 K. Énergie d'émission en légende.

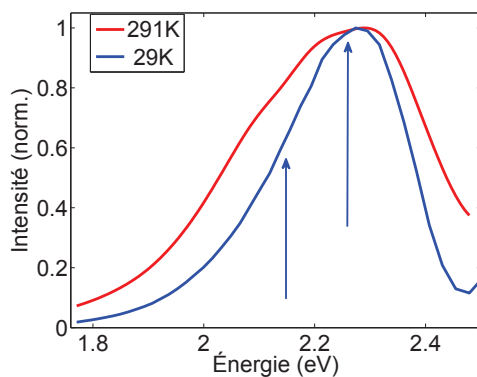


Figure 5.10 – Anisotropie de photoluminescence du MN520bD à 31 K. Énergie d'émission en légende.

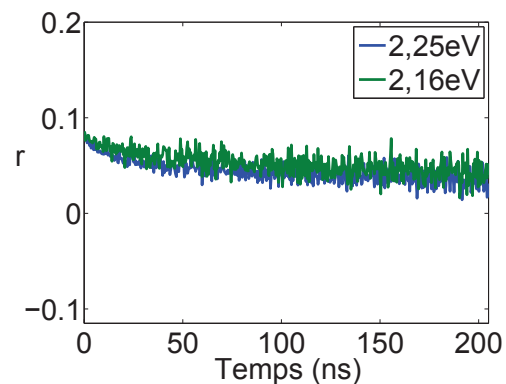


Figure 5.11 – Anisotropie de photoluminescence du MN520bD à 31 K. Énergie d'émission en légende.

une évolution temporelle. Elle décroît continuellement de $r = 0,13$ à $r = 0,11$ en 210 ns. Pour les émissions à 1,98 et 2,06 eV, l'anisotropie demeure constante à $r = 0,03 \pm 0,01$ et $r = 0,05 \pm 0,01$ respectivement.

5.3 Discussion

Les polariseurs ne nous permettent pas d'analyser la polarisation parallèle au vecteur de propagation du faisceau laser. Pour les NFs en configuration D, toute lumière émise avec une polarisation parallèle à l'axe de croissance des NFs tombe dans cette ca-

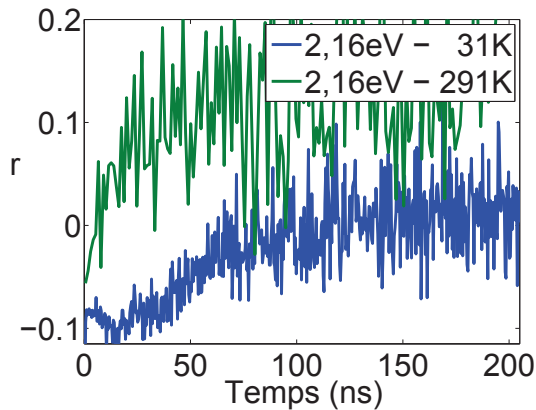


Figure 5.12 – Anisotropie de photoluminescence du MN648C à 31 K et 291 K. Énergie d'émission en légende.

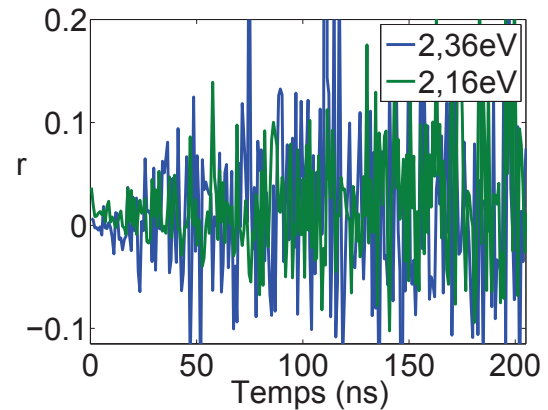


Figure 5.13 – Anisotropie de photoluminescence du MN647C à 291 K. Énergie d'émission en légende.

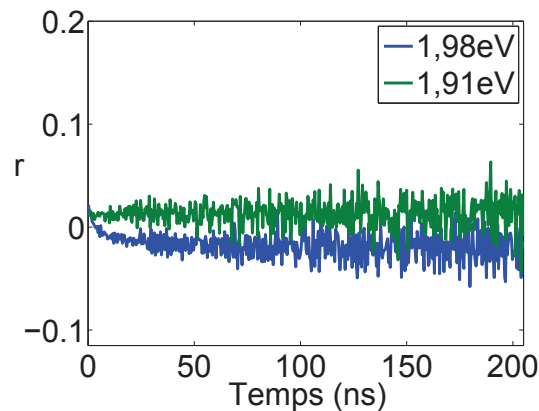


Figure 5.14 – Anisotropie de photoluminescence du MNX520C à 291 K. Énergie d'émission en légende.

tégorie. Selon nos hypothèses, c'est justement cette polarisation qui sera favorisée si les champs électriques n'ont pas été relaxés. Bien que la collecte de l'émission ne soit pas parfaitement perpendiculaire au substrat de l'échantillon, il demeure qu'une très forte composante sera parallèle à l'axe de croissance des NFs. Même une très forte anisotropie intrinsèque serait atténuée par un tel montage. Combiné au fait que la puissance laser n'a pas été monitorée durant les mesures d'anisotropie sur les échantillons en configuration D et que les figures 5.1 5.3 ont démontré le caractère plus particulier de cette puissance, ces considérations nous empêchent de tirer de fortes conclusions des mesures

d'anisotropie à basse température sur les échantillons MNXXXD. Bien sur, une mauvaise surveillance de la puissance laser pendant les mesures n'explique pas le comportement temporel observé. Une normalisation déficiente ne devrait qu'ajouter une constante à l'anisotropie. C'est justement la raison d'être des échantillons « couchés »¹⁰. L'axe de croissance des NFs dans cette configuration est parallèle au plan du substrat et donc presque parfaitement perpendiculaire à l'excitation et à la collecte de l'émission. Dans cette configuration, la polarisation parallèle à l'axe de croissance est donc très facile à sonder.

L'anisotropie du MN647C et du MNX520C est à tout temps plus petite que $r = 0,05$. Présentant trois inclusions par NFs, nous aurions pu nous attendre à une anisotropie du MNX520C plus grande que celle des échantillons à 1 inclusion par NF si l'hypothèse d'une recombinaison inter-inclusion s'appliquait à nos échantillons. Cependant, comme le montre la figure 5.8, l'anisotropie a été mesurée à des énergies d'émission beaucoup plus faibles¹¹ que pour le MN648C et MN647C.

Par contre, l'anisotropie du MN647C, prise à des énergies de part et d'autre du pic d'émission, est nulle à tout temps. L'effet de la position de l'énergie d'émission dans le profil complet sur le comportement temporel de l'anisotropie doit donc être très subtil. On n'observe aucune évolution de l'anisotropie avec le temps. C'est donc que les mécanismes de recombinaison causant une émission à 2,16 et 2,36 eV sont les mêmes peu importe l'orientation des dipôles de recombinaison. Bien qu'étant fortement lissées¹², les données demeurent extrêmement bruyantes. En tenant compte de ce bruit, affirmer que l'anisotropie soit nulle peut être dangereux. Cependant, avec toutes les précautions expérimentales prises pour s'affranchir de l'anisotropie intrinsèque du système, une anisotropie constante de cette ordre ($r = 0.00 \pm 0.05$) ne peut justifier une autre conclusion que celle d'une anisotropie nulle.

Sauf pour l'émission à 1,91 eV du MNX520C, les autres émissions étudiées présentent un comportement temporel non constant. L'anisotropie du MN648C présente une augmentation d'environ 10% dans les premières 50 ns de l'émission avec l'augmentation

10. Configuration C

11. Par rapport au maximum d'émission du profil de PLIT

12. Lissage à 51 points pour le MN647C.

de l'émission à 31 K légèrement retardée par rapport à l'émission à 291 K. La valeur finale pour l'émission à cette dernière température est de $r = 0,1 \pm 0,1$, avec l'intervalle de confiance purement limitée par le bruit de la mesure. L'anisotropie de l'émission à 31 K demeure négative et atteint un plateau à $r = -0,05 \pm 0,05$.

L'anisotropie de l'émission à 1,98 eV du MNX520C présente une décroissance de 2% dans les premières 50 ns et stagne à $r = 0,02 \pm 0,02$. Une évolution en 50 ns semble beaucoup trop longue pour être associée au traitement numérique des données, mais l'effet de l'ajustement du temps de la référence peut se faire sentir longtemps puisqu'un léger décalage dans l'émission à court temps sera amplifié par la division impliquée dans le calcul de l'anisotropie. Pour étayer ce point, nous avons recalculé l'anisotropie des mêmes courbes, mais cette fois en ajustant les temps de la référence au maximum de l'émission (voir figure 4.12) et en normalisant chaque courbe impliquée dans le calcul. Ces opérations permettent de s'affranchir de l'effet à court temps de la déconvolution, à condition qu'on accepte le sacrifice de l'information dans les premières centaines de picosecondes. La normalisation des courbes devrait amener l'anisotropie à 0 au temps utilisé pour la normalisation, mais ne devrait pas affecter l'évolution temporelle de l'anisotropie. On voit à la figure 5.16 que l'anisotropie de l'émission à 1,91 eV meurt complètement et se superpose à l'anisotropie de l'émission à 1,98 eV. Selon la même logique que pour l'anisotropie du MN647C, on doit en déduire une anisotropie négligeable, sinon nulle. Les mêmes opérations inversent l'évolution de l'anisotropie à 31 K du MN648C, mais laissent l'anisotropie à 291 K inchangée.

Finalement, la résolution temporelle de notre système (≈ 60 ps sans déconvolution et ≈ 10 ps avec déconvolution) ne nous permet pas de voir des structures dans l'anisotropie à très court temps, soit dans les premières picosecondes. Par contre, les modèles empiriques et à séparation de charge du chapitre 3 nous ont démontré que la photoluminescence peut être bien décrite, dans les premières centaines de nanoseconde, par deux mécanismes simples (exponentielle à court temps et loi de puissance à long temps) dont les traces monotones s'étendent au moins sur plusieurs nanosecondes. Il est donc très peu probable que l'anisotropie présente des structures complexes à des échelles plus petite que la dizaine de nanoseconde.

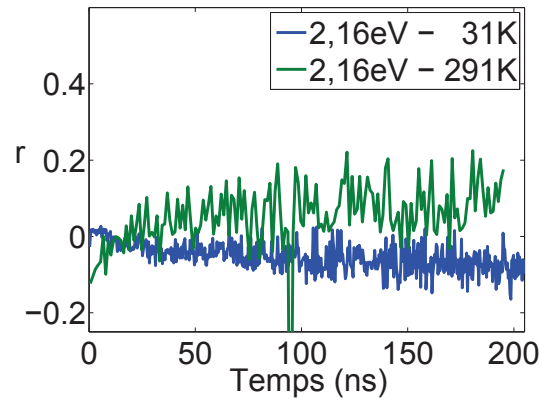


Figure 5.15 – Anisotropie du MN648C calculée à partir de courbes de décroissance normalisées.

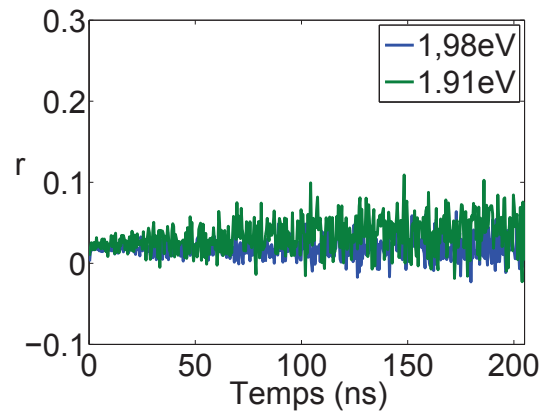


Figure 5.16 – Anisotropie du MNX520C calculée à partir de courbes de décroissance normalisées.

En conclusion, l'anisotropie des échantillons MN647C et MNX520C nous permet d'affirmer que les mécanismes d'émission dans ces NFs ne favorisent pas une émission polarisée parallèlement à l'axe de croissance des NFs. Par contre, les comportements erratiques de l'anisotropie des échantillons en configuration D ne nous permet pas d'affirmer que l'émission soit complètement isotrope. De nouvelles mesures avec un meilleur contrôle de l'intensité d'excitation ainsi qu'un travail de modélisation plus poussé seraient nécessaires pour en retirer de l'information pertinente. Sur la base de nos observations, nous ne pouvons soutenir la même conclusion pour l'anisotropie du MN648C, bien que rien ne permette d'envisager que la situation y soit bien différente.

CONCLUSION

Nous avons étudié l'émission intégrée et résolue en temps de quatre configurations de NFs de InGaN/GaN dans le but de déterminer la nature de la localisation des porteurs de charge et du mécanisme principale de recombinaison radiative des porteurs de charges.

Nous avons opposé deux hypothèses. La première impliquait la présence de champs électriques parallèles à l'axe de croissance des NFs séparant les porteurs de charges photogénérés et modifiant la structure énergétique des inclusions de façon à faire intervenir l'effet Stark à confinement quantique. La seconde négligeait ces champs électriques, ce qui permettait aux porteurs de se distribuer sur des nano-agrégats riches en indium se formant naturellement dans les inclusions par la ségrégation de l'indium durant la croissance.

L'étude de la photoluminescence intégrée en temps nous a permis de conclure que l'émission de nos nanofils ne provenait pas de la recombinaison de porteurs provenant d'inclusions adjacentes et que la QCSE ne jouait pas de rôle dans le profil d'émission global des NFs. La grande largeur des spectres d'émission a été attribuée à l'excitation simultanée de plusieurs dizaines de milliers de NFs par impulsion et donc une distribution de la composition des centres de recombinaison très large.

L'étude de la photoluminescence résolue en temps à permis de montrer que le profil de l'émission n'était ni une exponentielle, ni une exponentielle étirée, mais plutôt une loi de puissance dont l'exposant dépend de l'énergie d'émission. Un modèle à trois niveau faisant intervenir l'interaction cyclique d'un état brillant avec un état sombre a permis de montrer que la dynamique de recombinaison était tout à fait compatible avec l'hypothèse de la recombinaison centrée sur des nano-agrégats riches en indium.

L'anisotropie de photoluminescence pratiquement nulle et généralement constante observée dans les échantillons en configuration C est également compatible avec une recombinaison isotrope comme ce qui sera le cas dans l'hypothèse de la recombinaison centrée sur des agrégats d'indium. La présence de champs piézoélectrique non relaxés aurait rendu l'émission anisotrope.

Aucun lien solide n'a pu être établie entre les mécanismes d'émission et la structure

des NFs. Ce manque peut provenir de l'observation inattendue d'un effet de la puissance d'excitation sur la dynamique de la recombinaison radiative de nos échantillons. La puissance ayant été mollement surveillée, il se peut que de potentiels effet de structure aient été occultés par des effets de puissance mal compensés.

Que ces effets de puissances soient confirmés par des mesures plus précises ou non, nous savons que l'image globale des mécanismes d'émission doit être plus complexe qu'initialement présumée puisque nous avons démontré que la dynamique temporelle de l'émission, bien que corrélée, n'était pas reliée de façon unique à l'énergie d'émission.

Malheureusement, l'étude en température ainsi que l'analyse de différentes structures de NFs n'ont pas de retirer d'information importante sur les mécanisme de recombinaison radiative.

Travaux futurs

Bien qu'efficace, le modèle à trois niveaux (séparation de charge) a démontré son incapacité à reproduire fidèlement l'émission à très long temps. L'incompatibilité peut venir du fait que le modèle ne prévoit pas un bassin limité de porteurs de charge pouvant être impliqués dans une recombinaison radiative. Une analyse plus approfondie du modèle permettrait de voir si tenir compte de cette déplétion dans la population des porteurs permet d'expliquer le comportement observé à long temps.

Malheureusement, si l'effet de puissance est confirmée, il nous faut encourager la reprise pratiquement intégrale des travaux effectués dans cette étude avec une attention particulière portée à la puissance et à la constance du laser. À puissance constante, il n'est pas impossible d'imaginer que les paramètres α de la figure 4.18 s'aligneront sur une même droite.

Finalement, ce travail présente seulement des résultats de mesure d'ensemble. Des mesures de μ_{PL} , μ_{PLRT} et $\mu_{\text{Anisotropie}}$ permettraient respectivement de déterminer la largeur intrinsèque de l'émission d'un seul nanofil, de déterminer si l'émission en loi de puissance est intrinsèque aux NFs ou si elle provient de l'intégration de plusieurs mécanismes d'émission plus simple et, finalement, de confirmer la dépendance entre l'absorption d'un NF avec l'orientation de la polarisation d'excitation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MCKINSEY : Lighting the way : Perspectives on the global lighting market. 2012.
- [2] I. VURGAFTMAN et J. R. MEYER : Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6):3675, 2003.
- [3] R STEVENSON : The LED's dark secret. *Spectrum, IEEE*, 2009.
- [4] H P T NGUYEN, S ZHANG, K CUI, X HAN, S FATHOLOLOUMI, M COUILLARD, G a BOTTON et Z MI : p-Type modulation doped InGaN/GaN dot-in-a-wire white-light-emitting diodes monolithically grown on Si(111). *Nano letters*, 11(5):1919–24, mai 2011.
- [5] Hieu Pham Trung NGUYEN, Kai CUI, Shaofei ZHANG, Saeed FATHOLOLOUMI et Zetian MI : Full-color InGaN/GaN dot-in-a-wire light emitting diodes on silicon. *Nanotechnology*, 22(44):445202, novembre 2011.
- [6] Colin-N. BROSSEAU : Dynamique de recombinaison dans les puits quantiques InGaN/GaN. 2010.
- [7] C SASAOKA, H SUNAKAWA, a KIMURA, M NIDO, a USUI et a SAKAI : High-quality InGaN MQW on low-dislocation-density GaN substrate grown by hydride vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 189-190:61–66, juin 1998.
- [8] P. SCHLEY, R. GOLDHAHN, A. WINZER, G. GOBSCH, V. CIMALLA, O. AMBACHER, H. LU, W. SCHAFF, M. KUROUCHI, Y. NANISHI, M. RAKEL, C. COBET et N. ESSER : Dielectric function and Van Hove singularities for In-rich InGaN alloys : Comparison of N- and metal-face materials. *Physical Review B*, 75(20):205204, mai 2007.
- [9] R PECHARROMÁN-GALLEGO, P.R EDWARDS, R.W MARTIN et I.M WATSON : Investigations of phonon sidebands in InGaN/GaN multi-quantum well luminescence. *Materials Science and Engineering : B*, 93(1-3):94–97, mai 2002.

- [10] J.T. KOBAYASHI, N.P. KOBAYASHI, X. ZHANG, P.D. DAPKUS et D.H. RICH : Structural and optical emission characteristics of InGaN thin layers and the implications for growing high-quality quantum wells by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 195(1-4):252–257, décembre 1998.
- [11] A. MOREL, P. LEFEBVRE, S. KALLIAKOS, T. TALIERCIO, T. BRETAGNON et B. GIL : Donor-acceptor-like behavior of electron-hole pair recombinations in low-dimensional (Ga,In)N/GaN systems. *Physical Review B*, 68(4):1–6, juillet 2003.
- [12] HK CHO et JY LEE : Characterization of Nano-size Indium Cluster in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells with High Indium Composition. *MRS Proceedings*, 775: 1–5, 2003.
- [13] Mark J. GALTREY, Rachel a. OLIVER, Menno J. KAPPERS, Colin J. HUMPHREYS, Debbie J. STOKES, Peter H. CLIFTON et Alfred CEREZO : Three-dimensional atom probe studies of an In(x)Ga(1-x)N/GaN multiple quantum well structure : Assessment of possible indium clustering. *Applied Physics Letters*, 90(6):061903, 2007.
- [14] J.R. JINSCHK, R. ERNI, N.F. GARDNER, a.Y. KIM et C. KISIELOWSKI : Local indium segregation and band gap variations in high efficiency green light emitting InGaN/GaN diodes. *Solid State Communications*, 137(4):230–234, janvier 2006.
- [15] T. M. SMEETON, M. J. KAPPERS, J. S. BARNARD, M. E. VICKERS et C. J. HUMPHREYS : Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells : False indium cluster detection in the transmission electron microscope. *Applied Physics Letters*, 83(26):5419, 2003.
- [16] D. WATSON-PARRIS, M. J. GODFREY, P. DAWSON, R. a. OLIVER, M. J. GALTREY, M. J. KAPPERS et C. J. HUMPHREYS : Carrier localization mechanisms in In(x)Ga(1-x)N/GaN quantum wells. *Physical Review B*, 83(11):115321, mars 2011.

- [17] Kamal H. BALOCH, Aaron C. JOHNSTON-PECK, Kim KISSLINGER, Eric a. STACH et Silviya GRADECAK : Revisiting the In-clustering question in InGaN through the use of aberration-corrected electron microscopy below the knock-on threshold. *Applied Physics Letters*, 102(19):191910, 2013.
- [18] Y.-L. CHANG, J. L. WANG, F. LI et Z. MI : High efficiency green, yellow, and amber emission from InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures on Si(111). *Applied Physics Letters*, 96(1):013106, 2010.
- [19] S NAKANISHI et T HORIGUCHI : Surface Lattice Constants of Si (111), Ni (111) and Cu (111). *Japanese Journal of Applied . . .*, 1981.
- [20] L. CERUTTI, J. RISTIC, S. FERNANDEZ-GARRIDO, E. CALLEJA, A. TRAMPERT, K. H. PLOOG, S. LAZIC et J. M. CALLEJA : Wurtzite GaN nanocolumns grown on Si(001) by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 88(21):213114, 2006.
- [21] Raffaella CALARCO, Ralph J MEIJERS, Ratan K DEBNATH, Toma STOICA, Eli SUTTER et Hans LÜTH : Nucleation and growth of GaN nanowires on Si(111) performed by molecular beam epitaxy. *Nano letters*, 7(8):2248–51, août 2007.
- [22] Tevye KUYKENDALL, Philipp ULRICH, Shaul ALONI et Peidong YANG : Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach. *Nature materials*, 6(12):951–6, décembre 2007.
- [23] Yi-Lu CHANG, Feng LI, Arya FATEHI et Zetian MI : Molecular beam epitaxial growth and characterization of non-tapered InN nanowires on Si(111). *Nanotechnology*, 20(34):345203, août 2009.
- [24] B JENICHEN, O BRANDT, C PFÜLLER, P DOGAN, M KNELANGEN et a TRAMPERT : Macro-Å and micro-strain in GaN nanowires on Si(111). *Nanotechnology*, 22(29):295714, juillet 2011.

- [25] M KNELANGEN, M HANKE, E LUNA, L SCHROTTKE, O BRANDT et a TRAMPERT : Monodisperse (In, Ga)N insertions in catalyst-free-grown GaN(0001) nanowires. *Nanotechnology*, 22(46):469501, novembre 2011.
- [26] Colin-N. BROSSEAU, Mathieu PERRIN, Carlos SILVA et Richard LEONELLI : Carrier recombination dynamics in In(x)Ga(1-x)N/GaN multiple quantum wells. *Physical Review B*, 82(8):085305, août 2010.
- [27] Jonas LÄHNEMANN, Carsten PFÜLLER, Oliver BRANDT, Uwe JAKN, Esperanza LUNA, Michael HANKE, Timur FLISSIKOWSKI, M KNELANGEN, A. TRAMPERT et H. T. GRAHN : Coexistence of quantum-confined Stark effect and localized states in an (In,Ga)N/GaN nanowire heterostructure. *Physical Review B*, pages 4–7, 2011.
- [28] C SKIERBISZEWSKI, M SIEKACZ et P WI : High Power Continuous Wave Blue InAlGaN Laser Diodes Made by Plasma Assisted MBE. 110(3):345–351, 2006.
- [29] Takamasa KURODA et Atsushi TACKEUCHI : Influence of free carrier screening on the luminescence energy shift and carrier lifetime of InGaN quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 92(6):3071, 2002.
- [30] M. POPHRISTIC, F. H. LONG, C. TRAN, I. T. FERGUSON et R. F. KARLICEK : Time-resolved photoluminescence measurements of quantum dots in InGaN multiple quantum wells and light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 86(2):1114, 1999.
- [31] T. BARTEL, M. DWORZAK, M. STRASSBURG, a. HOFFMANN, a. STRITTMATTER et D. BIMBERG : Recombination dynamics of localized excitons in InGaN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 85(11):1946, 2004.
- [32] Yuanping SUN, Yong-Hoon CHO, E.-K. SUH, H. J. LEE, R. J. CHOI et Y. B. HAHN : Carrier dynamics of high-efficiency green light emission in graded-indium-content InGaN/GaN quantum wells : An important role of effective carrier transfer. *Applied Physics Letters*, 84(1):49, 2004.

- [33] PA FRANKEN et AE HILL : Generation of optical harmonics. *Physical Review . . .*, 7(1):118–120, 1961.
- [34] PICOQUANT : SPAD - PDM Series.
- [35] Benoit GOSSELIN : *Anisotropie de la photoluminescence dans des nanostructures organiques chirales autoassemblées*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2010.
- [36] Michael WAHL et Picoquant GMBH : Time-Correlated Single Photon Counting. 2009.
- [37] Rolf KRAHL, Andreas BÜLTER, Felix KOBERLING et Picoquant GMBH : Performance of the Micro Photon Devices PDM 50CT SPAD detector with PicoQuant TCSPC systems. pages 1–5, 2005.
- [38] DG THOMAS et JJ HOPFIELD : Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. *Physical Review*, 140(A202), 1965.
- [39] 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 : Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales. *Applied Physics Letters*, 92(10):101111, 2008.
- [40] M. TACHIYA et Kazuhiko SEKI : Unified explanation of the fluorescence decay and blinking characteristics of semiconductor nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 94(8):081104, 2009.
- [41] H STEHFEST : Algorithm 368 Numerical inversion of Laplace transforms. *Communications of the ACM*, 1970.

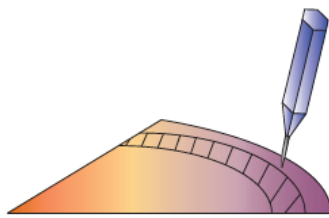
Annexe I

Sonication et AFM

Dans cet annexe, nous présentons le procédé de sonication permettant de passer d'une configuration D à une configuration C des échantillons de NFs.

La figure I.1 décrit le procédé tel que développé par le groupe du Professeur Zetian Mi du département de génie électrique de l'université McGill chargé de la croissance. Selon la méthode de déposition et d'évaporation voulue, le solvant peut être de l'eau distillée ou un alcool s'évaporant plus rapide, p.ex. du méthanol.

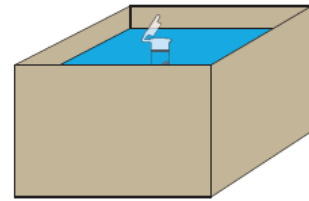
a. cut wanted part (with NWS of proper diameters) off a 1/6 wafer



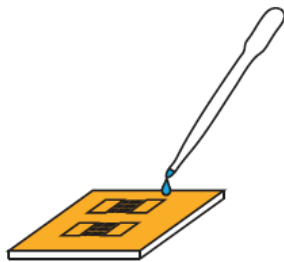
b. put it into a micro-centrifuge tube, then add some DI/IPA/Methanol ~1mL



c. put the tube into ultrasonic machine, use ultrasonication (~6 min) to strip the NWS off the substrate



d. dip the nanowire solvent onto the pre-patterned chips, using a pipette



e. Let the chip dry naturally, or use a nitrogen gun to gently blow it to dry, or use a hot-plate to dry it quickly

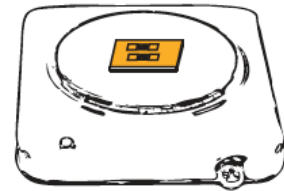


Figure I.1 – Procédure de sonication des NFs.

La sonication du MN648C et MN647C n'a pas été effectuée à l'université de Montréal. Des images AFM permettent d'évaluer la densité de NFs sur les échantillons qui nous ont été donnés. La figure I.2 montre que la densité de NF n'est pas constante et généralement plus faible que $1\text{NF}/\mu\text{m}^2$ et que les NFs sont aléatoirement orientés. Nous y voyons également que le substrat n'est pas uniforme. Ce constat explique, selon nous, l'échec de nos mesures de μPL .



Figure I.2 – Image AFM de $100\mu\text{m}^2$ prise sur l'échantillon de MN648C. Les cercles rouge montrent des régions de $1\mu\text{m}^2$.

La figure I.3 démontre que nous observons bel et bien des NFs puisque les dimensions des objets observés coïncident très bien avec les dimensions attendus.

L'échantillon MNX520C a été obtenu par la méthode décrite ci-dessous. La solution de NFs a été obtenue par sonication dans l'eau distillée de l'échantillon MNX520D pendant une dizaine de minute. Un substrat de SiO_2/Si a ensuite été placé obliquement dans une fiole contenant la solution. Au fur et à mesure que l'eau distillée s'évaporait, les NFs en solution s'étendait sur le substrat. Si l'évaporation est suffisamment lente (plusieurs jours) les NFs devraient être préférentiellement orientés.

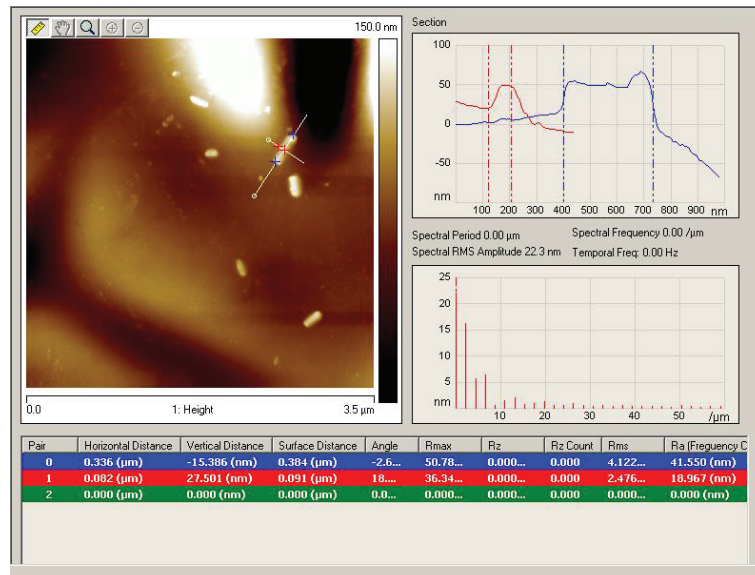


Figure I.3 – Image AFM de $12,25\mu\text{m}^2$ prise sur l'échantillon de MN648C. Dimensions d'un NF calculés par le logiciel de capture de l'AFM.

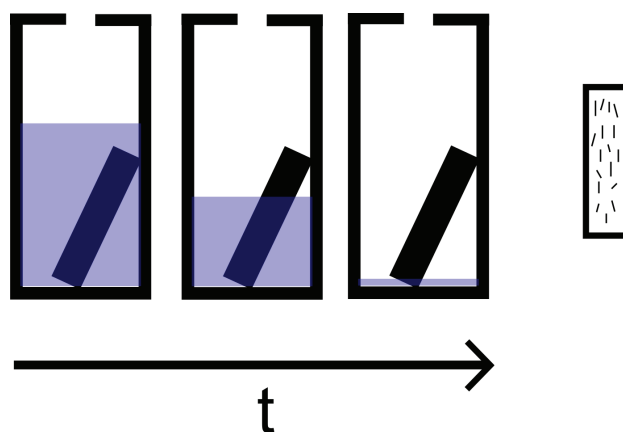


Figure I.4 – Procédé de dépôt pour l'échantillon MNX520C.

Annexe II

Article

Comme il fallait un laisser-passer A-38 pour joindre une copie de l'article tel que publié dans IOP :Nanotechnology le 8 janvier 2013, voici un lien menant à l'article en question :

<http://iopscience.iop.org/0957-4484/24/4/045702/>

La référence complète :

V. Cardin, L. I. Dion-Bertrand, P. Grégoire, H. P. T. Nguyen, M. Sakowicz, Z. Mi, C. Silva, and R. Leonelli, "Recombination dynamics in InGaN/GaN nanowire heterostructures on Si(111).," Nanotechnology, vol. 24, no. 4, p. 045702, Jan. 2013.

Ou vous pouvez me contacter et il me fera plaisir de vous en envoyer une copie. Cependant, comme il fallait le formulaire A-39 de la circulaire B-65 pour vous laisser mes coordonnées personnelles, vous devrez vous débrouiller avec mon simple nom.

Bonne chance.

Annexe III

deconvlucy.m

```
function yd=deconvlucy(y,reference,niter,lissage1,lissage2);
```

y : Courbe expérimentale

reference : Fonction de réponse instrumentale (référence)

niter : nombre d'itérations

lissage1 : Paramètre de lissage des données avant déconvolution ¹

lissage2 : Paramètre de lissage des résultats après déconvolution

```
yl=liss(y,lissage1);  
yd=yl;  
ref=liss(reference,lissage1);  
ref=ref/sum(ref);  
v=length(ref):-1:1;  
refT=ref(v);  
tfref=fft(ref);  
tfrefT=fft(refT);  
for i=1:niter  
    ym=yl./real(iffd(tfref.*fft(yd)));  
    yd=yd.*real(iffd(tfrefT.*fft(ym)));  
    yd=liss(yd,lissage2);  
end
```

1. La déconvolution faisant à une division, la déconvolution de données bruyantes par une référence bruyantes accentueront ce bruit. Le lissage permet d'atténuer cet effet.