



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ et $\text{Tm}^{3+}$ pour nouveaux dispositifs électroluminescents

Loic Bodiou

► **To cite this version:**

Loic Bodiou. Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  pour nouveaux dispositifs électroluminescents. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2007. Français. NNT: . tel-00324656

**HAL Id: tel-00324656**

**<https://theses.hal.science/tel-00324656>**

Submitted on 25 Sep 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE**  
**U.F.R DES SCIENCES**  
**Ecole Doctorale S.I.M.E.M.**

**Thèse**

Présentée par

**Loïc Bodiou**

et soutenue le

**le 23 Novembre 2007**

En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE CAEN  
Spécialité : Milieux dilués et optique fondamentale  
(Arrêté du 7 août 2006)

Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de  
couches minces de GaN dopées  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  pour  
nouveaux dispositifs électroluminescents

Membres du Jury

**Mr Bruno Daudin, Ingénieur CEA (Grenoble)**

*Rapporteur*

**Mr Philippe Goldner, Directeur de Recherche CNRS (Paris VI)**

*Rapporteur*

**Mr Bernard Jacquier, Directeur de Recherche CNRS (Lyon)**

**Mr Alain Braud, Maître de Conférences (Caen)**

**Mr Jean Louis Doualan, Chargé de Recherche CNRS (Caen)**

**Mr Richard Moncorgé, Professeur (Caen)**

*Directeur de thèse*

<b>Introduction :</b> .....	<b>1</b>
-----------------------------	----------

## **Chapitre I : Excitation et émission des ions de terre rare dans les semi-conducteurs**

<b>A) Les nitrures d'éléments III :</b> .....	<b>9</b>
1) Historique : .....	9
2) Propriétés physiques des nitrures d'éléments III : .....	11
3) Propriétés physiques du nitrure de gallium : .....	13
a) Structure cristalline : .....	13
b) Substrats : .....	14
c) Techniques de croissance : .....	14
i) Croissance par épitaxie par jets moléculaires : .....	15
ii) Croissance par MOCVD : .....	16
d) Structure de bande : .....	17
e) Propriétés optiques : .....	18
f) Propriétés électriques : .....	18
4) Applications : .....	19
a) Diodes électroluminescentes (DEL) : .....	19
b) Diodes lasers (DL): .....	20
c) Photodétecteurs : .....	21
d) Transistors: .....	21
e) Autres applications : .....	21
<b>B) Les semi-conducteurs dopés terres rares :</b> .....	<b>22</b>
1) Applications des terres rares : .....	22
2) Sites d'incorporation des terres rares : .....	25
a) Semi-conducteurs II-VI : .....	25
b) Semi-conducteurs III-V : .....	26
c) Silicium : .....	26
3) Mécanismes d'excitation de la luminescence des ions $TR^{3+}$ dans les semiconducteurs : .....	27
a) Excitation lors de la recombinaison d'excitons libres : .....	28
b) Interaction d'échange : .....	29
c) Excitation lors de la recombinaison d'un exciton lié à l'impureté : .....	29
d) Excitation lors de la recombinaison de paires donneur-accepteur : .....	30
e) Excitation par transfert de charges : .....	31
f) Excitation suite à une excitation térahertz : .....	32
4) Mécanismes d'extinction de la luminescence des ions $TR^{3+}$ dans les semiconducteurs : .....	33
a) Relaxation multi-phonons : .....	34
b) Interaction entre ions de terre rare : .....	34
c) Interaction avec un centre non-radiatif : .....	35
d) Interaction avec des porteurs libres .....	35
e) Rétro-transfert : .....	36
5) Exemples : .....	36
a) Cas de l'InP :Yb <sup>3+</sup> et du Si :Er <sup>3+</sup> : .....	37
b) Cas du GaN :Eu <sup>3+</sup> : .....	41
c) Cas des boîtes quantiques GaN/AlN dopées par l'ion Tm <sup>3+</sup> : .....	44

## **Chapitre II : Excitation optique de la luminescence des ions de terre rare dans le GaN**

<b>A) Dopage du nitrure de gallium :</b>	<b>47</b>
1) Epitaxie par jets moléculaires :	47
a) Optimisation des paramètres de croissance :	48
b) Croissance épitaxiale interrompue (Interrupted Growth Epitaxy) :	49
2) Implantation :	50
a) Processus de perte d'énergie de l'ion projectile :	52
b) Pouvoir d'arrêt et profil d'implantation :	52
c) Effet des paramètres d'implantation sur la production de défauts :	54
d) Recuit thermique :	57
<b>B) Sites d'incorporation des terres rares dans le GaN :</b>	<b>58</b>
1) Spectroscopie d'absorption X (EXAFS) :	58
2) Rétrodiffusion Rutherford (RBS) :	60
3) Canalisation de l'émission d'électrons :	64
<b>C) Luminescence des terres rares :</b>	<b>66</b>
1) Propriétés électroniques des terres rares :	66
2) Hamiltonien de l'ion terre rare dans le vide :	67
3) Niveaux d'énergie en présence d'un champ cristallin :	70
4) Transitions optiques entre niveaux de terres rares :	71
<b>D) Activation de la luminescence des terres rares :</b>	<b>76</b>
1) Mécanismes d'excitation des terres rares dans GaN :	76
2) Comparaison des complexes "terre rare-piège" avec les terres rares isolées:	80
a) Mécanismes d'excitation de ces deux types de sites :	80
b) Proportion des différentes espèces :	82
c) Section efficace effective d'excitation :	82
d) Durée de vie :	85
3) Formation d'agrégats d'ions de terre rare dans GaN:Tm <sup>3+</sup> :	87
a) Influence de la température d'implantation (I24, I26 et I28):	87
i) Etude de la luminescence à 1.5 et 1.8 μm :	87
ii) Mise en évidence des différents sites d'incorporation du thulium :	90
iii) Comparaison avec les résultats d'EXAFS :	95
b) Influence de la dose d'implantation :	98
<b>E) Conclusion et bilan :</b>	<b>99</b>

### **Chapitre III : Mécanismes d'excitation de la luminescence dans GaN :Eu<sup>3+</sup>**

<b>A) Description des échantillons :</b> .....	<b>103</b>
1) Dopage durant la croissance : .....	103
2) Dopage par implantation : .....	106
<b>B) Mise en évidence de la présence de deux sites optiquement actifs pour l'ion Eu<sup>3+</sup> dans le GaN :</b> .....	<b>107</b>
1) Etude en fonction du flux : .....	107
2) Etude en fonction de la longueur d'onde : .....	110
a) Excitation sélective du site Eu <sub>2</sub> : .....	110
b) Spectres d'excitation de la photoluminescence : .....	112
3) Etude du site Eu <sub>1</sub> : .....	113
a) Comparaison des sites Eu <sub>1</sub> pour différentes méthodes de dopage : .....	113
b) Etude en fonction de la polarisation : .....	114
c) Excitation résonante du site majoritaire : .....	115
4) Durée de vie du multiplet <sup>5</sup> D <sub>0</sub> : .....	117
<b>C) Efficacité des chemins d'excitation vers les sites Eu<sub>1</sub> et Eu<sub>2</sub> :</b> .....	<b>119</b>
1) Couplage "excitons libres-terre rare" : .....	119
2) Expression de la section efficace d'excitation effective pour de faibles densités d'excitation:.....	120
3) Section efficace d'excitation effective de la PL à 620nm : .....	124
a) Excitation bande à bande : .....	125
i) Courbes de saturation : .....	125
ii) Valeur des sections efficaces d'excitation effectives : .....	126
iii) Cas des échantillons dopés in situ : .....	128
b) Excitation d'énergie inférieure à celle de la bande interdite : .....	130
4) Concentrations relatives des différentes espèces : .....	131
a) Cas des échantillons implantés : .....	131
b) Excitation "en-dessous" de la bande interdite : .....	132
c) Proportion d'ions excitable de façon indirecte : .....	132
5) Possibles voies d'amélioration de l'efficacité d'excitation : .....	134
a) Influence des impuretés Zn, Mg et Si sur les propriétés du GaN : .....	135
b) Influence des codopants sur l'intensité de PL des ions Eu <sup>3+</sup> : .....	136
c) Influence des codopants sur l'efficacité d'excitation : .....	137
<b>D) Dynamiques d'excitation des différents sites:</b> .....	<b>139</b>
1) Etude à basse température suite à une excitation bande à bande : .....	139
a) Mise en évidence de dynamiques de PL différentes pour les sites Eu <sub>1</sub> et Eu <sub>2</sub> : .....	139
b) Origine du temps de montée : .....	141
2) Etude en température : .....	144
a) Excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite : .....	144
b) Excitation d'énergie inférieure à celle de la bande interdite : .....	145
<b>E) Extinction thermique de la luminescence des ions Eu<sup>3+</sup> :</b> .....	<b>147</b>
1) Transition <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> dans les échantillons implantés : .....	147
a) Extinction thermique de l'Eu <sub>2</sub> : .....	147
b) Extinction thermique de l'Eu <sub>1</sub> : .....	148
2) Transition <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> dans les échantillons dopés in situ : .....	149
<b>F) Conclusion et bilan :</b> .....	<b>150</b>

## **Chapitre IV : Expériences à deux lasers**

<b>A) Expériences combinant deux sources lasers continues :.....</b>	<b>156</b>
1) Montage expérimental : .....	156
2) Spectres de PL lors de l'utilisation simultanée de deux lasers continus (GaN :Er <sup>3+</sup> ):... 157	157
3) Extinction mutuelle de la luminescence de l'Er <sup>3+</sup> en présence de deux lasers : .....	159
a) Origine de la chute d'intensité de PL : .....	159
b) Fonctionnement de la détection synchrone : .....	161
4) Mécanismes d'extinction envisageables :.....	162
a) Mécanismes potentiels mais peu pertinents :.....	163
b) L'effet Auger :.....	165
b) La photo-ionisation des pièges : .....	170
5) Détermination de l'origine de l'extinction :.....	172
a) Evolution des coefficients P <sub>Kr</sub> et P <sub>HeCd</sub> avec le flux de photons des différents lasers:.....	172
b) Simulation de la variation des coefficients P <sub>Kr</sub> et P <sub>HeCd</sub> :.....	174
c) Résumé des résultats obtenus : .....	175
<b>B) Expériences combinant un laser impulsionnel et un laser continu : .....</b>	<b>176</b>
1) Présentation de l'expérience : .....	176
a) Dispositif expérimental : .....	176
b) Dépendance de l'amplitude du déclin de PL avec la densité d'excitation du laser continu : ..	179
i) Effet Auger : .....	180
ii) Photo-ionisation : .....	181
c) Dépendance de la durée de vie du déclin de PL avec la densité d'excitation du laser CW : ..	182
2) Combinaison d'un laser impulsionnel et d'un laser continu d'énergie supérieure à celle de la bande interdite (HeCd) : .....	184
a) GaN :Er <sup>3+</sup> : .....	184
b) GaN :Eu <sup>3+</sup> : .....	187
c) Conclusions :.....	190
3) Combinaison d'un laser impulsionnel et d'un laser continu d'énergie inférieure à celle de la bande interdite : .....	190
a) GaN :Er <sup>3+</sup> : .....	190
b) Mesures de photo-courant : .....	196
c) GaN :Eu <sup>3+</sup> :.....	200
d) Résumé des résultats obtenus : .....	201
<b>C) Détermination de la profondeur du piège métastable : .....</b>	<b>202</b>
1) Présentation de l'expérience : .....	202
2) Effet Auger simple : .....	205
3) Effet Auger avec des porteurs libres provenant de la photo-ionisation d'un piège métastable :.....	207
<b>D) Détermination du temps de transfert vers les ions de terre rare : .....</b>	<b>210</b>
<b>E) Conclusion et bilan :.....</b>	<b>211</b>

## **Chapitre V : Electroluminescence du GaN :Er<sup>3+</sup>**

<b>A) Excitation électrique de la luminescence :</b>	<b>215</b>
1) Historique de l'électroluminescence :	215
2) Mécanismes impliqués dans l'électroluminescence :	217
a) Origine des porteurs :	218
b) Accélération des électrons :	219
c) Mécanismes d'excitation de la luminescence :	220
<b>B) Caractéristiques de l'échantillon N402 :</b>	<b>221</b>
1) Caractéristiques structurales et dopage de l'échantillon N402 :	221
2) Caractéristiques électriques :	223
a) Dépôt de contacts :	223
b) Caractéristique courant-tension :	223
<b>C) Electroluminescence à 1.5 µm :</b>	<b>226</b>
1) Evolution de l'électroluminescence avec la température :	226
2) Comparaison des spectres obtenus par électroluminescence et photoluminescence : ...	227
<b>D) Electroluminescence dans le visible :</b>	<b>229</b>
1) Emissions visibles :	229
2) Emission depuis les multiplets <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> et <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> de l'ion Er <sup>3+</sup> :	231
a) Etude à tension de polarisation ou à courant constant :	231
b) Etude en fonction de la tension de polarisation et du courant :	232
c) Comparaison avec l'excitation optique de la luminescence :	234
3) Extinction thermique de la luminescence :	235
<b>E) Combinaison de deux types d'excitation (électrique et optique) :</b>	<b>237</b>
1) Présentation de l'expérience :	237
2) Enregistrement des signaux :	237
3) Effets du flux de photons incidents et de la tension de polarisation sur l'amplification du signal d'EL :	239
<b>F) Conclusion et bilan :</b>	<b>240</b>
<b><u>Conclusion générale :</u></b>	<b>241</b>
<b><u>Bibliographie :</u></b>	<b>249</b>



---

# Introduction générale

---



Au cours des dernières années, la combinaison des semi-conducteurs à grande bande interdite (3 à 6 eV), notamment le nitrure de gallium (GaN), et des terres rares trivalentes ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  ...) est apparue comme une voie de recherche prometteuse pour des applications d'affichage, mais aussi pour la réalisation de sources lasers compactes pour des applications liées à l'émergence de l'optoélectronique dans le domaine de la microélectronique (interconnexions optiques entre puces, puces combinant circuits électroniques et composants optiques...). En effet, ces matériaux associent la possibilité d'une excitation électrique du semi-conducteur avec les propriétés optiques remarquables des ions de terres rares, notamment leurs raies d'émission fines, peu sensibles à la température et à l'environnement cristallin, dans un grand domaine de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet au proche infrarouge.

La luminescence des terres rares dans les semi-conducteurs est un sujet qui suscite, depuis les années 80, un vif intérêt au sein de la communauté scientifique internationale. Les premières études ont principalement porté sur le dopage du silicium mais aussi de semi-conducteurs III-V tels GaAs, InP ou encore GaP. Cependant, pour ces composés, l'extinction thermique de la luminescence des ions de terre rare est très élevée à température ambiante. L'utilisation de matériaux semi-conducteurs à grande bande interdite permettant de réduire cette extinction thermique de la luminescence des ions de terre rare [Favenec1989], les recherches se sont orientées notamment vers la silice enrichie en silicium et les semi-conducteurs à base de nitrures d'éléments III.

L'intérêt pour ces composés III-N s'est concrétisé, entre autres, par la mise en place du réseau européen RENIBEL (Rare Earth doped NItrides for high Brightness ELectroluminescent emitters) qui regroupait des équipes de théoriciens (Exeter (GB) et Paderborn (Allemagne)) et d'expérimentateurs spécialistes de la croissance des échantillons (GES, Montpellier), du dopage (ITN, Lisbonne, Portugal), de la caractérisation électrique (DLTS à l'Université Catholique de Louvain, Belgique), optique (cathodoluminescence, Université de Strathclyde à Glasgow, Ecosse) ou structurale (SIFCOM, Caen).

Ce type de semi-conducteurs III-N a l'avantage d'autoriser des taux de dopage en ions de terre rare très élevés (de l'ordre de  $\sim 10^{21}$  ions.cm<sup>-3</sup>), mais aussi d'être transparent dans le visible. Ces caractéristiques combinées aux émissions de certains ions terres rares ( $\text{Tm}^{3+}$  dans le bleu,  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  dans le vert et  $\text{Eu}^{3+}$  dans le rouge) ont récemment permis la réalisation de dispositifs appliqués à l'éclairage [Daudin2005] mais aussi de dispositifs électroluminescents efficaces pour l'affichage ([Heikenfeld2002], [Heikenfeld2004]). L'émission stimulée de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  autour de 620 nm a également été observée [Steckl2007]. Malgré ces avancées, la

compréhension des processus d'excitation et d'extinction de la luminescence des ions de terre rare dans le GaN reste incomplète.

Ce travail de thèse s'insère dans la continuité du projet RENIBEL et s'est nourri de nouvelles collaborations avec des équipes américaines (Université de Cincinnati et Bell Labs) et biélorusse (Institut de la physique de l'état solide et des semi-conducteurs de Minsk). Il porte plus précisément sur l'étude et la caractérisation optique détaillée du nitrure de gallium dopé par des ions de terre rare déposé sous forme de couches minces fabriquées par épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou implantation ionique. L'objectif de cette thèse est d'étudier en détail les mécanismes d'excitation et d'émission de ces ions de terre rare suite à une excitation optique ou électrique du matériau semi-conducteur.

Le **chapitre I** propose tout d'abord un aperçu des propriétés et des applications du nitrure de gallium non dopé par des ions de terres rares. Nous présentons ensuite une revue des mécanismes d'excitation et d'extinction de la luminescence des terres rares pouvant être observés dans les semi-conducteurs dopés. Le point commun à l'ensemble de ces mécanismes est que l'excitation n'est pas résonante avec les transitions de la configuration 4f, mais se fait de façon non-résonnante *via* la matrice par l'intermédiaire des ligands ou bien des excitons. Enfin, nous illustrerons ces différents processus dans plusieurs systèmes particuliers (InP, Si et GaN).

Le **chapitre II** sera l'occasion de revenir sur deux techniques de dopage du nitrure de gallium à savoir l'épitaxie par jets moléculaire et l'implantation ionique. Une attention particulière sera accordée à la production de défauts cristallins qui accompagne cette deuxième technique de dopage. Nous présenterons également certains travaux réalisés dans le cadre du projet RENIBEL qui démontrent que l'incorporation des ions de terre rare se fait préférentiellement en site substitutionnel du gallium. Après avoir détaillé l'origine des propriétés optiques des ions de terre rare, nous distinguerons les différents mécanismes d'excitation de leur luminescence dans le GaN.

Le **chapitre III** sera consacré à l'excitation de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans des couches minces de GaN. Nous comparerons notamment deux techniques de dopage (dopage *in situ* et dopage par implantation ionique) et montrerons que ces films présentent chacun deux sites d'incorporation majoritaires des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dont l'un est commun à tous les échantillons. Nous présenterons ensuite les différentes caractéristiques des chemins

d'excitation de ces deux types de sites. Nous montrerons notamment qu'en fonction du site d'incorporation l'efficacité de l'excitation de la terre rare varie énormément. Partant de ce constat, de possibles voies d'optimisation de l'excitation et donc de l'intensité de PL seront également discutées.

Le **chapitre IV** portera plus particulièrement sur les mécanismes d'extinction de la luminescence des ions de terre rare. Nous présenterons différentes expériences combinant deux sources lasers (deux lasers continus, un laser continu et un laser impulsionnel ou deux lasers impulsionnels) permettant d'étudier spécifiquement les mécanismes de photo-ionisation de pièges et d'effet Auger avec des porteurs libres.

Le **chapitre V** abordera l'excitation électrique de la luminescence des ions de terre rare. Nous discuterons tout d'abord des mécanismes impliqués lors de l'électroluminescence des ions de terre rare et des éléments de transition dans différents types de semi-conducteurs puis prendrons l'exemple particulier du GaN :Er<sup>3+</sup>. Enfin, nous présenterons une expérience associant deux types d'excitation (électrique et optique) de la luminescence qui permet d'accroître l'efficacité d'un tel dispositif électroluminescent.



---

Chapitre I :

Excitation et émission des ions de terre  
rare dans les semi-conducteurs

---

<b>A) Les nitrures d'éléments III :</b>	<b>9</b>
1) Historique :	9
2) Propriétés physiques des nitrures d'éléments III :	11
3) Propriétés physiques du nitrure de gallium :	13
a) Structure cristalline :	13
b) Substrats :	14
c) Techniques de croissance :	14
i) Croissance par épitaxie par jets moléculaires :	15
ii) Croissance par MOCVD :	16
d) Structure de bande :	17
e) Propriétés optiques :	18
f) Propriétés électriques :	18
4) Applications :	19
a) Diodes électroluminescentes (DEL) :	19
b) Diodes lasers (DL):	20
c) Photodétecteurs :	21
d) Transistors:	21
e) Autres applications :	21
<b>B) Les semi-conducteurs dopés terres rares :</b>	<b>22</b>
1) Applications des terres rares :	22
2) Sites d'incorporation des terres rares :	25
a) Semi-conducteurs II-VI :	25
b) Semi-conducteurs III-V :	26
c) Silicium :	26
3) Mécanismes d'excitation de la PL des terres rares dans les semi-conducteurs :	27
a) Excitation lors de la recombinaison d'excitons libres :	28
b) Interaction d'échange :	29
c) Excitation lors de la recombinaison d'un exciton lié à l'impureté :	29
d) Excitation lors de la recombinaison de paires donneur-accepteur :	30
e) Excitation par transfert de charges :	31
f) Excitation suite à une excitation térahertz :	32
4) Mécanismes d'extinction de la PL des terres rares dans les semi-conducteurs :	33
a) Relaxation multi-phonons :	34
b) Interaction entre ions de terre rare :	34
c) Interaction avec un centre non-radiatif :	35
d) Interaction avec des porteurs libres :	35
e) Rétro-transfert :	36
5) Exemples :	36
a) Cas de l'InP :Yb <sup>3+</sup> et du Si :Er <sup>3+</sup> :	37
b) Cas du GaN :Eu <sup>3+</sup> :	41
c) Cas des boîtes quantiques GaN/AlN dopées par l'ion Tm <sup>3+</sup> :	44

## A) Les nitrures d'éléments III :

### 1) Historique :

Les dix dernières années ont été marquées par un formidable engouement pour les semi-conducteurs à base de nitrures. Leurs propriétés optiques, physiques ainsi que leurs très bonnes stabilités thermique et chimique ont permis à ces semi-conducteurs de prendre une place de plus en plus importante dans le domaine de l'optoélectronique. Le nitrure de gallium (GaN) est ainsi utilisé pour la réalisation de diodes électroluminescentes (DEL) bleues mais aussi de diodes laser, de transistors pour l'électronique de puissance ou de détecteurs dans l'ultraviolet. Ces différentes applications seront présentées plus en détail à la fin de ce paragraphe.

Ces nitrures d'éléments III sont pourtant connus depuis le début du siècle dernier. En effet, le nitrure d'aluminium (AlN) fut synthétisé dès 1907 par Fichter [Fichter1907] et le GaN fut produit sous forme de poudre en 1932 par réaction de l'ammoniaque sous forme gazeuse et de gallium métallique à haute température (900°C-1000°C) par Johnson [Johnson1932]. Maruska et Tietjen [Maruska1969] réussirent à faire croître du GaN par la méthode d'épitaxie en phase vapeur à base d'halogénures (EPVH, hydride vapor phase epitaxy ou HVPE en anglais) dès 1969. Cette réalisation fut à la base de nombreuses études au début des années 70 et se traduisit en 1971 par la production de la première DEL [Pankove1971] ainsi que par l'obtention de l'émission stimulée à 2 K [Dingle1971]. La difficulté à contrôler l'hétéro-épitaxie sur un substrat de saphir ainsi qu'à réaliser un dopage de type p dans le GaN a ensuite freiné pendant plus d'une décennie son développement. L'incorporation d'une couche tampon d'AlN ([Yoshida1984], [Amano1986]) permit d'obtenir des couches de GaN de bonne qualité au milieu des années 80. Mais, l'étape déterminante (Figure I-1) dans le regain d'intérêt pour ce type de matériau fut réalisée par Amano et Akasaki en 1989 quand ils réussirent à obtenir un dopage de type p du GaN grâce au bombardement électronique d'échantillons dopés avec du magnésium [Amano1989]. À la suite de cette étude, la première DEL bleue basée sur une jonction p-n fut fabriquée. S'ensuivit le développement de DEL à base d'InGaN couvrant tout le domaine visible. Leur efficacité ne cessant de s'accroître, elles furent bientôt commercialisées notamment par la société Nichia et utilisées dans le domaine de l'affichage et de la signalisation routière. Une nouvelle étape cruciale fut atteinte en 1996 lorsque Shuji Nakamura annonça la réalisation d'une diode laser bleue à base de multi-puits quantiques GaN/InGaN fonctionnant en régime

impulsionnel [Nakamura1996]. Des diodes lasers fonctionnant en régime continu furent également produites la même année. Ces diodes lasers représentent aujourd'hui un marché immense dans le domaine des lecteurs DVD ainsi que pour les nouveaux supports de stockage de données (Blu-Ray Disc).

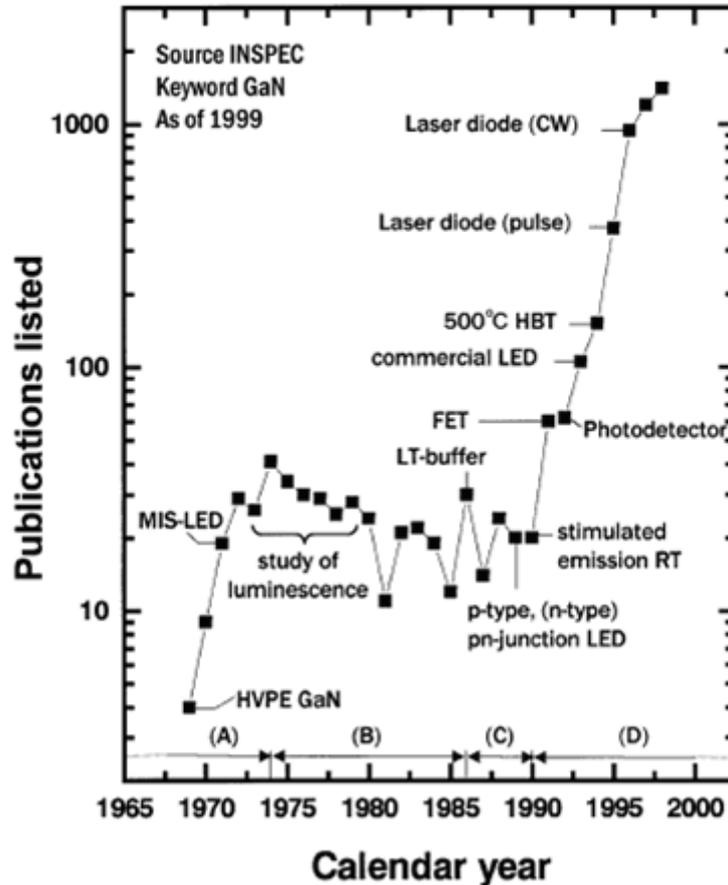


Figure I-1 : Evolution du nombre de publications ayant trait au GaN (Tiré de [Akasaki2002]).

Les semi-conducteurs binaires InN et AlN n'ont, jusqu'à maintenant, pas joué de rôle prépondérant, leur utilisation se limitant aux composés ternaires InGaN ou AlGaIn pour former des structures de basse dimensionnalité. Pourtant, les propriétés intrinsèques du nitrure d'aluminium devraient lui permettre de s'imposer dans le domaine des détecteurs UV insensibles à la lumière visible (l'absorption de l'AlN augmente de plusieurs ordres de grandeurs au niveau de l'énergie de la bande interdite qui se situe à 6.2 eV soit pour une longueur d'onde équivalente de 200 nm) ou encore dans le domaine des DEL UV [Taniyasu2006]. Le nitrure d'indium (InN), dont la croissance est depuis peu maîtrisée, est le sujet de débats concernant la valeur de sa bande interdite. Si celle-ci s'avérait effectivement être de 0.7 eV [Davydov2002], de possibles applications dans la fabrication de dispositifs modulables à haute fréquence ainsi que dans le remplacement des photodiodes utilisés dans le domaine des communications optiques seraient envisageables.

Ce bref historique des semi-conducteurs à base de nitrures d'éléments III est résumé dans le Tableau I-1. De plus amples détails peuvent être trouvés dans les articles de revue de Ponce [Ponce1997], d'Akasaki [Akasaki2002] ou de Monemar [Monemar1998].

année	évènement	auteurs
1969	GaN par EPVH (HPVE)	[Maruska1969]
1971	DEL MIS (métal-isolant-semiconducteur) GaN par EPVOM (MOCVD) émission stimulée dans l'UV à 2K	[Pankove1971] [Manasevit1971] [Dingle1971]
1974	GaN par sublimation GaN par EJM (MBE)	[Matsumoto1974] [Akasaki1976]
1975	AlN par évaporation réactive	[Yoshida1975]
1983	couche d'AlN intermédiaire (EJM)	[Yoshida1983]
1989	dopage p avec Mg GaN DEL (p-n jonction) épitaxie de InGaN	[Amano1989] [Amano1989] [Nagamoto1989]
1991	couche tampon de GaN par EPVOM	[Nakamura1991]
1992	activation du Mg par recuit AlGaIn DEL UV/bleue de forte brillance	[Nakamura1992] [Akasaki1992]
1993	multi puits quantiques d'InGaN DEL bleue InGaIn/AlGaIn double hétérostructure (1 cd)	[Nakamura1993] [Nakamura1994a]
1994	DEL bleue-verte InGaIn/AlGaIn double hétérostructure (2 cd)	[Nakamura1994b]
1995	DEL bleue-verte-jaune InGaIn puits quantiques DEL verte InGaIn puit quantique unique (10 cd) diode laser bleue régime impulsionnel	[Nakamura1995a] [Nakamura1995b] [Nakamura1996a]
1996	diode laser UV diode laser bleue régime continu	[Akasaki1996] [Nakamura1996b]
2006	DEL UV (210 nm) AlN	[Taniyasu2006]

**Tableau I-1 : Développement des semi-conducteurs à base de nitrures d'élément III (Tiré de [Ponce1997]).**

## 2) Propriétés physiques des nitrures d'éléments III :

Le Tableau I-2 présente un récapitulatif des principales propriétés (structure cristalline, paramètres de bandes, propriétés optiques, électriques et thermodynamiques) des nitrures d'élément III.

			InN	GaN	AlN	BN	
Structure cristalline	Maille		Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite	Cubique	
	Pas	a (Å)	3.533	3.189	3.112	3.615	
		c (Å)	5.693	5.186	4.982		
	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )		6.81	6.15	3.23	3.45	
Paramètres de bandes	Largeur bande interdite (eV)	10K		3.47			
		300K	0.7- 2.05	3.39	6.2	6.1-6.4	
	Nb d'ions par cm <sup>-3</sup>		6.4 x 10 <sup>22</sup>	8.9 x 10 <sup>22</sup>	9.6 x 10 <sup>22</sup>		
	Masse effective des électrons		0.11 m <sub>0</sub>	0.2 m <sub>0</sub>	0.4 m <sub>0</sub>		
	Masse effective des trous (en unité de m <sub>0</sub> )	lourds		1.63	1.4	m <sub>hhx</sub> = 10.42 m <sub>hhz</sub> = 3.53	
		légers		0.27	0.3	m <sub>lhx</sub> = 0.24 m <sub>lhz</sub> = 3.53	
		split-off		0.65	0.3	m <sub>sox</sub> = 3.81 m <sub>soz</sub> = 0.25	
	Affinité électronique (eV)			4.1	0.6		
	Energie de l'éclatement spin-orbite E <sub>SO</sub> (eV)		0.003	0.008	0.019		
	Densité d'états (cm <sup>-3</sup> )	bande de conduction		9 x 10 <sup>17</sup>	2.3 x 10 <sup>18</sup>	6.3 x 10 <sup>18</sup>	2.1 x 10 <sup>19</sup>
bande de valence			5.3 x 10 <sup>19</sup>	4.6 x 10 <sup>20</sup>	4.8 x 10 <sup>20</sup>	2.6 x 10 <sup>19</sup>	
Propriétés optiques	Constante diélectrique	statique	15.3	10.4(// à c) 9.5(⊥ à c)	8.5	7.1	
		hautes fréquences	8.4	5.35	4.68	4.46	
	Energie des phonons optiques		73 meV 588 cm <sup>-1</sup>	91 meV 733 cm <sup>-1</sup>	99 meV 798 cm <sup>-1</sup>	130 meV 1048 cm <sup>-1</sup>	
	Indice de réfraction		2.9	2.3	2.15	2.1	
	Coefficient de recombinaison radiative (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )		2 x 10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup>	0.4 x 10 <sup>-10</sup>		
Propriétés électriques	Résistivité ρ (Ω.cm)				10 <sup>11</sup> -10 <sup>13</sup>		
	Champ de claquage (Vcm <sup>-1</sup> )			5 x 10 <sup>6</sup>	1.2-1.8 x 10 <sup>6</sup>	2-6 x 10 <sup>6</sup>	
	Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	électrons	≤3200	≤1000	300	≤200	
		trous		≤200	14	≤500	
	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	électrons	≤80	25	7	≤5	
trous			5	0.3	≤12		

			InN	GaN	AlN	BN
Propriétés thermodynamiques	Température de fusion (°C)		950	2500	2750	2973
	Chaleur spécifique	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	0.32	0.49	0.6	0.6
	Conductivité thermique	W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	0.2	1.3	1.47	7.4
	Expansion thermique (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_a$	$3.8 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$4.2 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-6}$
$\alpha_b$		$2.9 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-6}$	$5.3 \times 10^{-6}$		

Tableau I-2 : Propriétés physiques des nitrures d'élément III (compilation de données tirées de <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>).

### 3) Propriétés physiques du nitrure de gallium :

#### a) Structure cristalline :

La phase la moins délicate à faire croître pour les nitrures d'élément III est la phase wurtzite avec une symétrie hexagonale appartenant au groupe d'espace  $C_{6v}^4$ . Les atomes d'élément III occupent la moitié des sites tétraédriques disponibles dans le réseau hexagonal formé par les atomes d'azote. On obtient donc deux sous-réseaux hexagonaux, l'un formé des atomes d'azote et l'autre par les atomes d'élément III décalés suivant l'axe c. D'après les valeurs données dans le Tableau I-2, nous pouvons constater que l'écart à la structure wurtzite idéale (pour laquelle le rapport c/a vaut  $\sqrt{8/3}$ ) est faible.

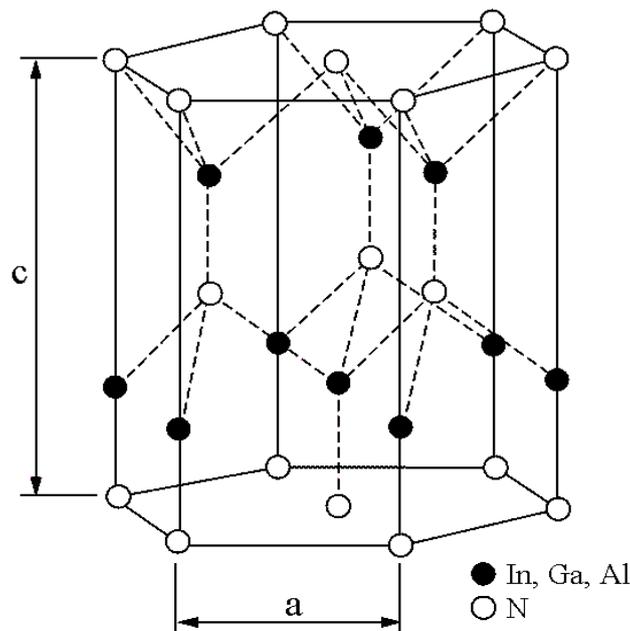


Figure I-2 : Maille cristalline de la phase wurtzite

### b) Substrats :

Les substrats de GaN étant très rares, la croissance épitaxiale du GaN se fait sur un substrat de nature différente (le terme "hétéroépitaxie" est alors employé). Plusieurs types de substrats sont utilisés afin d'obtenir des couches de bonne qualité : nous ne présenterons succinctement que les plus courants à savoir le saphir, le silicium et le carbure de silicium. Ces substrats présentent tous un désaccord de maille important avec le GaN : 4% pour le carbure de silicium, -17% pour le silicium et 32% pour le saphir (réduit à 14% lorsqu'une rotation de  $30^\circ$  est effectuée entre les mailles des deux matériaux). Les substrats les plus appropriés (désaccord de maille d'environ 2% avec le GaN) seraient le ZnO et le LiGaO<sub>2</sub> mais ces matériaux sont instables thermiquement. Le carbure de silicium présente une expansion thermique très proche du GaN, une bonne conductivité thermique (point particulièrement important concernant les transistors pour l'électronique de puissance) et a l'avantage d'être conducteur (à la différence du saphir par exemple) ce qui simplifie grandement la fabrication des DEL. Le carbure de silicium semble donc être le substrat idéal, mais reste peu utilisé du fait de sa rareté et de son prix très élevé.

À l'opposé, les substrats de silicium sont quant à eux disponibles en grande quantité et présentent une bonne qualité cristalline. Cependant, la grande différence de dilatation thermique entre les deux matériaux peut engendrer des fissures lors du refroidissement des échantillons entre la température de croissance et la température ambiante.

Le substrat de saphir est donc le plus couramment utilisé malgré sa conductivité thermique plus faible, son caractère isolant et surtout sa différence d'expansion thermique et de paramètre de maille. Pour tenter de remédier à ce dernier inconvénient, une couche tampon d'AlN est déposée sur le substrat de saphir avant la croissance du GaN. Malgré ces précautions, la différence des paramètres de maille n'est pas complètement gommée et l'apparition d'un nombre élevé de dislocations est observée. La concentration de dislocations dans le GaN varie généralement entre  $10^8$  et  $10^{10}$  dislocations.cm<sup>-2</sup>. Pour abaisser cette densité de dislocations (jusqu'à  $10^3$  et  $10^5$  dislocations.cm<sup>-2</sup>), il est nécessaire d'employer des procédés plus complexes tels que l'épitaxie latérale [Zheleva1997].

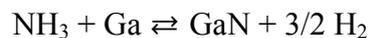
### c) Techniques de croissance :

De nombreuses techniques permettent de faire croître du nitrure de gallium : notamment la pulvérisation magnétron réactive, l'épitaxie en phase vapeur à base

d'halogénures (EPVH), des techniques sol-gel, l'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (EPVOM, Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) ou Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) en anglais) ou encore l'épitaxie par jets moléculaires (EJM, Molecular Beam Epitaxy (MBE) en anglais). Seules les deux dernières techniques seront approfondies ici car ce sont les seules qui ont été utilisées pour la croissance des échantillons étudiés. Ces échantillons de GaN ont été synthétisés dans plusieurs laboratoires partenaires dans le cadre du réseau européen RENIBEL (échantillons MOCVD) mais également d'une collaboration avec l'Université de Cincinnati aux Etats-Unis (échantillons MBE).

### **i) Croissance par épitaxie par jets moléculaires :**

La croissance épitaxiale par GSMBE (épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses) se fait sous ultravide ( $P < 10^{-10}$  Torr) et s'opère à partir de l'évaporation de sources solides d'éléments III portées à haute température. La croissance a lieu sur un substrat dont la température est plus faible que celles des sources et qui est mis en rotation afin de garantir l'homogénéité des couches déposées. Les atomes d'azote peuvent être obtenus de deux manières différentes. Une première solution consiste à introduire de l'ammoniac dans la chambre d'épitaxie sous forme gazeuse ( $\text{NH}_3$ ). L'ammoniac est ensuite décomposé thermiquement selon la réaction :

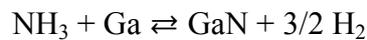
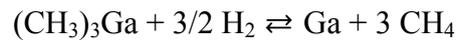


La deuxième solution repose sur la formation de radicaux libres d'azote chimiquement très actifs au sein d'un plasma.

Avant de débiter la croissance du GaN proprement dite, il est nécessaire, du fait de la différence de maille entre le substrat et le nitrure de gallium, de procéder au dépôt d'une couche tampon. En effet, le désaccord de maille implique des contraintes très fortes sur les premières couches épitaxiées. Le matériau se relaxe alors par la formation de dislocations. L'épaisseur critique de relaxation dans le cas de la croissance du GaN sur un substrat de saphir est seulement d'une monocouche. Afin de résoudre ce problème, le substrat de saphir est tout d'abord nitruré en MOCVD ce qui a pour effet de purifier la surface du substrat en retirant les impuretés ainsi que de former une fine couche d'AlN de quelques nanomètres (ce qui réduit encore la différence des paramètres de maille). Une fine couche polycristalline de GaN est ensuite déposée sur le substrat à basse température. Cette couche tampon présente de nombreuses dislocations et il est donc nécessaire de la porter à haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ) afin qu'une recristallisation s'opère et permette une reprise de croissance normale.

### ii) Croissance par MOCVD :

Les échantillons produits par la technique de croissance MOCVD proviennent du Groupe d'Etudes des Semi-conducteurs (GES) de Montpellier. Ce procédé fait réagir des composés sous forme gazeuse (triméthylgallium (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga ou triéthylgallium (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ga et ammoniac NH<sub>3</sub>) par l'intermédiaire d'un gaz vecteur (qui est souvent du dihydrogène H<sub>2</sub>). Le GaN est déposé par décomposition de ces précurseurs organométalliques à la surface du substrat porté à la température d'environ 1000°C sous pression réduite selon les réactions suivantes :



La décomposition de l'ammoniac étant très faible à cette température, le flux d'ammoniac est environ 5000 fois plus élevé que celui de l'organométallique afin de respecter la stœchiométrie du composé. L'ammoniac qui n'a pas réagi doit ensuite être neutralisé par une solution acide. Comme dans le cas de l'EJM, il est nécessaire de déposer une couche tampon entre le substrat de saphir et la couche de GaN. Pour cela, le substrat est porté à ~1100°C sous un flux continu de NH<sub>3</sub> (étape 1 de la Figure I-3) ce qui a pour effet de former une fine couche d'AlN réduisant la différence des paramètres de maille.

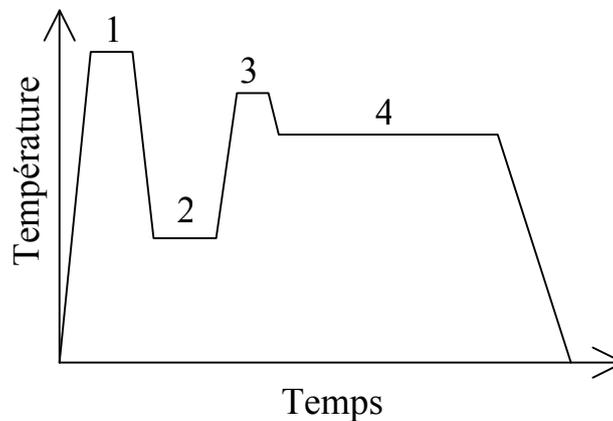


Figure I-3 : Différentes étapes permettant l'obtention d'une couche de GaN

La température du substrat est ensuite abaissée à ~550°C pour faire croître une couche tampon de GaN dont l'épaisseur est d'environ 250Å (étape 2). La qualité cristalline de cette couche n'est pas bonne mais c'est une étape primordiale dans l'obtention d'une couche de GaN de grande qualité. L'échantillon est enfin recuit pendant quelques minutes à ~1070°C (étape 3) avant que la croissance de la couche de GaN ait lieu entre 970°C et 990°C (étape 4).

La Figure I-3 reprend les différentes séquences permettant l'obtention des couches non dopées qui seront ensuite implantées.

Pour plus de renseignements sur les techniques de croissance des semi-conducteurs III-N le lecteur peut se référer à l'article d'Ambacher [Ambacher1998].

#### d) Structure de bande :

L'étude des paramètres de bande des semi-conducteurs III-N nécessite des échantillons de bonne qualité cristalline. Celle des semi-conducteurs à base de nitrures n'étant pas parfaite (surtout concernant InN, AlN et BN), les valeurs proposées dans la littérature présentent quelques disparités. Dans les prochains paragraphes, nous nous baserons principalement sur les résultats compilés par le Ioffe Physical-Technical Institute de Saint Petersburg.

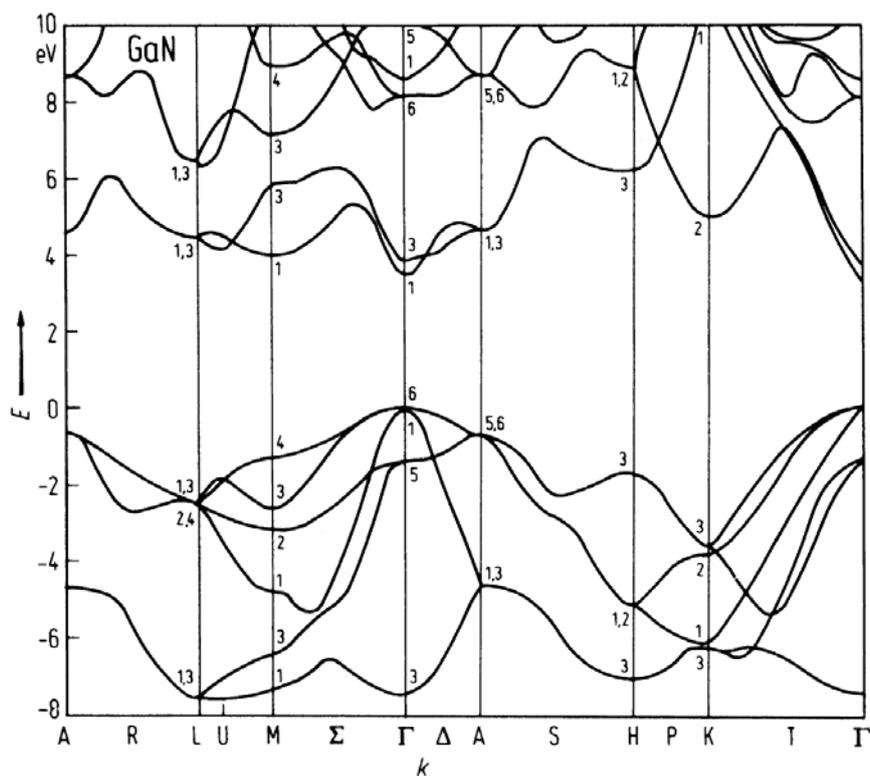


Figure I-4 : Structure de bande du GaN (tiré de <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>)

Le nitrure de gallium, comme tous les autres semi-conducteurs III-N, présente un "gap" direct en  $k=0$ . La valeur de la bande interdite est de 3.47eV à 10K ce qui le classe avec les nitrures de bore (6.1eV-6.4eV) et d'aluminium (6.2eV) dans la catégorie des "semi-conducteurs à grand gap". L'effet du champ cristallin ainsi que le couplage spin-orbite éclate la bande de valence en trois bandes nommées A (bande des trous lourds), B (bande des trous

légers) et C (bande split-off). Dans le cas du GaN, les valeurs de l'éclatement dû au champ cristallin et au couplage spin-orbite sont respectivement de 10 et 17meV. ([Vurgaftman2001], [Vurgaftman2003]).

#### e) Propriétés optiques :

Le nitrure de gallium est un matériau biréfringent : la différence d'indice entre l'axe ordinaire (direction perpendiculaire à c) et l'axe extraordinaire (direction parallèle à c) est de 0.042 à 1.55 $\mu\text{m}$  [Hui2003].

Le GaN présente un coefficient d'absorption très élevé ( $\alpha=8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour des énergies juste supérieures à la bande interdite. La dépendance en énergie de ce coefficient d'absorption est différente de celle des autres semi-conducteurs du fait de l'importance de la transition excitonique. En effet, celle-ci se manifeste jusqu'à de très hautes températures (450K) en raison de la forte énergie de liaison de l'exciton (de l'ordre de 26meV et donc comparable à l'énergie thermique à température ambiante).

L'indice optique du GaN est égal à  $\sim 2.3$  dans le domaine du proche infrarouge et atteint la valeur de 2.6 lorsque le rayonnement possède une énergie équivalente à celle de la bande interdite (360nm). Ces valeurs d'indice optique du GaN (inférieures à celles du GaAs par exemple) permettent d'obtenir un bon coefficient d'extraction de la lumière dans le cas d'une diode électroluminescente (le coefficient de transmission en intensité est égal à 82%).

Enfin, l'énergie des phonons longitudinaux optiques est de 92 meV. Cette propriété est importante, car, dans le cas des ions de terre rare, la probabilité de transition radiative chute si la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie impliqués dans cette transition est inférieure à environ cinq fois l'énergie maximale des phonons [Henderson1989].

De nombreuses études ont essayé d'identifier les différentes bandes de luminescence liées aux impuretés (de Zn, Mg, C, Be, Ca...) sans parvenir à un réel consensus. Une compilation des résultats obtenus au cours de ces dernières années a été réalisée par Reshchikov *et al.* [Reshchikov2005].

#### f) Propriétés électriques :

Le dopage de type n du nitrure de gallium est principalement obtenu grâce au silicium (d'autres éléments tels que Ge et O peuvent également être utilisés avec succès). Le dopage de type p n'est maîtrisé que depuis quelques années et principalement grâce au magnésium

(un recuit sous flux d'azote des couches est cependant nécessaire pour éliminer les complexes hydrogène-magnésium et activer le magnésium).

Les valeurs élevées des masses effectives abaissent la mobilité des porteurs dans le GaN en comparaison avec des semi-conducteurs comme l'arséniure de gallium (GaAs). La mobilité des électrons est maximale vers 150K (elle atteint alors  $950 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et vaut  $568 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 300 K.

Pour des dispositifs électriques travaillant sous champ fort, l'acquisition par les charges d'une grande énergie leur permettant d'effectuer des transitions vers d'autres états (diffusion vers les vallées supérieures, émission de phonons optiques...) engendre une saturation de la vitesse des porteurs au-delà d'un champ critique. Toutefois, le champ critique et la vitesse de saturation sont élevés dans GaN du fait de l'écart important entre la vallée centrale et les vallées supérieures (2eV) ainsi que de la valeur élevée de l'énergie des phonons optiques (92meV). Le champ critique est de l'ordre de  $150 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$  soit environ 40 fois plus grand que dans GaAs. La vitesse de saturation est de  $1,5 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  soit environ le double de la valeur obtenue dans GaAs.

Comme dans tous les matériaux à grand gap, le champ de claquage doit être élevé. En théorie, l'estimation est de l'ordre de  $2 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$  alors que les mesures le situent entre 1 et 3  $\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont comparables à celles du carbure de silicium SiC.

#### 4) Applications :

##### a) Diodes électroluminescentes (DEL) :

Le nitrure de gallium trouve aujourd'hui son application majeure dans le domaine des diodes électroluminescentes. Depuis leur apparition sur le marché au début des années 90, elles occupent une place prépondérante au point de représenter environ 75% du marché des DEL. Les applications de ces diodes sont majoritairement civiles : l'éclairage des téléphones portables et autres applications mobiles (58% des DEL à base de nitrures), l'éclairage public (feux de signalisation) ou l'affichage publicitaire (13%) mais encore dans le domaine automobile (phares ou éclairage de tableau de bord) qui représente 13% du marché (Source : Optoelectronics Practice Strategies Unlimited, compilé par DigiTimes, Taipei)

Les diodes blanches sont actuellement un marché en plein essor [Zissis2004]. La combinaison de trois diodes rouge, verte et bleue permet d'obtenir une lumière blanche à partir d'une excitation électrique. Mais la solution retenue actuellement réside

préférentiellement dans l'utilisation d'une seule source bleue et d'un phosphore présentant une bande d'absorption dans le bleu et émettant dans le jaune.

Le rendement électrique-optique d'un système est généralement donné en lumen par Watt électrique consommé. Ainsi, une ampoule incandescente en tungstène standard émet environ 10-20 lm/W et cette valeur grimpe jusqu'à 50-60 lm/W pour les tubes fluorescents. Il est donc évident que les DEL ne pourront rentrer en concurrence avec les technologies existantes que si elles parviennent à émettre au moins 70 lm/W. Les industriels pensaient produire des DEL blanches de 100 lm/W à l'horizon 2008-2010 mais la forte concurrence du secteur les a poussés à avancer leurs prévisions et Nichia compte désormais atteindre, avant la fin 2007, les 150 lm/W. La société Cree a démontré la faisabilité d'une DEL blanche de 131 lm/W pour un courant de 20 mA en juin 2006 suivi par Nichia en fin d'année 2006 avec une DEL blanche émettant 138 lm/W (402 lm à 2 A) dont la lumière est produite par la combinaison d'un phosphore jaune à base de YAG : Ce et de l'émission à 450nm d'une DEL InGaN/GaN [Narukawa2006].

Des diodes à base d'AlGaIn, émettant à 244 nm, étaient déjà présentes sur le marché, mais en milieu d'année 2006, la première DEL PIN en AlN émettant à 210 nm a été développée [Taniyasu2006], et bien que la puissance de cette DEL soit très faible (0.02  $\mu$ W), ceci constitue néanmoins une avancée importante. Les principales difficultés dans la fabrication d'une DEL en AlN résident dans le contrôle du dopage de type n et de type p ainsi que dans la croissance de couches d'AlN avec un nombre réduit de défauts (cette DEL épitaxiée sur un substrat en SiC présentait une densité de dislocations de  $10^9\text{cm}^{-2}$ ). De nombreuses recherches sont actuellement menées pour remédier au problème du substrat et essayer de faire croître des substrats d'AlN, mais aussi pour trouver un matériau compatible avec l'AlN dont la largeur de la bande interdite soit supérieure ce qui permettrait de réaliser des structures quantiques et ainsi d'augmenter l'efficacité de tels dispositifs.

### b) Diodes lasers (DL):

Alors qu'il y a quelques années les besoins en diodes laser émettant dans le bleu étaient principalement dictés par les domaines de l'impression, de la détection d'agents biologiques ou les applications liées à la projection vidéo, la demande provient dorénavant dans sa grande majorité de l'émergence des nouveaux formats de DVD. En effet, les nouveaux standards de DVD (indifféremment HD-DVD ou Blu-Ray Disc) utilisent la technologie des lasers à base de nitrures (longueur d'onde d'émission de 405nm) pour lire/graver les couches de données. La densité d'information inscriptible sur un disque est

surtout limitée par la limite de diffraction du laser utilisé (qui varie en  $\lambda^{-2}$ ) et par l'ouverture numérique. Ce passage à des courtes longueurs d'onde permet donc un gain de capacité d'enregistrement d'environ 3 par rapport au DVD classique dont la technologie de gravure repose sur un laser à 650nm (les CD étant, quant à eux, gravés grâce à des lasers à 780nm).

#### c) Photodétecteurs :

Les photodétecteurs représentent un marché relativement restreint comparé à celui des dispositifs émetteurs. Cependant, les nitrures sont particulièrement adaptés pour la réalisation de dispositifs de détection dans l'UV. Ils trouvent ainsi des applications dans le domaine civil (détecteurs de flammes, analyse chimique et biologique dans le médical) et militaires (communications inter-satellites à  $\lambda < 280\text{nm}$ , détection de missile et de corps très chauds). Dans toutes ces applications, la variation du coefficient d'absorption de 3 ou 4 ordres de grandeur au niveau de l'énergie de la bande interdite est un avantage considérable pour toutes les applications "solar-blind" (détecteur aveugle à la lumière visible).

#### d) Transistors:

Le nitrure de gallium présente de multiples atouts pour la réalisation de transistors : sa grande bande interdite (qui permet d'obtenir une grande tension de claquage ainsi qu'une faible génération de porteurs quand la jonction est polarisée en inverse), ses bonnes stabilité et conductivité thermiques mais aussi la grande mobilité des électrons dans la bande de conduction et la vitesse de saturation importante (qui autorise des temps de commutation courts et donc des fréquences d'opération élevées). Ces avantages font que le GaN se développe dans le domaine de l'électronique à haute température. Mais la voie qui semble la plus prometteuse est l'utilisation du GaN comme transistor de puissance pour les stations émettrices liées à la technologie émergente WiMAX. Il s'agit d'une famille de normes, certaines encore en chantier, définissant les connexions à haut-débit par voie hertzienne. Des débits de plusieurs dizaines de mégabits/seconde pouvant couvrir des zones de quelques dizaines de kilomètres de rayon sont annoncés.

#### e) Autres applications :

De nouvelles applications des nitrures émergent depuis quelques années cherchant à tirer profit des propriétés non linéaires du GaN ou à se servir de la compatibilité des différents semi-conducteurs III-N pour réaliser des hétérostructures pouvant émettre et servir de

détecteurs dans la gamme de longueurs d'onde utilisée pour les télécommunications (1.3 $\mu$ m-1.5 $\mu$ m) [Guillot2006].

La structure polaire du GaN permet d'obtenir une modulation du  $\chi^{(2)}$  et d'envisager la réalisation de structures GaN à polarité périodique pour la génération de seconde harmonique par la technique du quasi-accord de phase. Cet axe de recherche est actuellement développé au CRHEA notamment.

Une deuxième thématique suscite actuellement un vif intérêt : les dispositifs à puits ou boîtes quantiques pour l'optoélectronique aux longueurs d'onde "télécom". Cette recherche est menée dans les laboratoires CEA de Grenoble ainsi qu'au CRHEA. Grâce au large décalage entre les bandes de conduction du GaN et de l'AlN ( $\sim 1.8$ eV), la séparation entre les niveaux d'énergie autorisés dans la structure confinée est beaucoup plus importante que dans les autres semi-conducteurs III-V (arséniures notamment). Ceci permet d'obtenir des transitions intra-bandes autour de 1.3 $\mu$ m et 1.5 $\mu$ m. De plus, les temps de relaxation dans ces hétérostructures sont inférieurs à la picoseconde ce qui pourrait permettre la réalisation de dispositifs unipolaires modulés à très hautes fréquences (THz).

## B) Les semi-conducteurs dopés terres rares :

### 1) Applications des terres rares :

Les terres rares sont composées d'une série d'éléments regroupés en marge du tableau de Mendeleïev : la famille des lanthanides s'étendant du lanthane (La, Z=57) au lutécium (Lu, Z=71) à laquelle deux éléments, l'yttrium (Y, Z=39) et le scandium (Sc, Z=21), sont rajoutés en raison de propriétés chimiques voisines. Lorsqu'ils sont utilisés comme ions dopants, les ions terres rares se présentent le plus souvent sous une forme divalente ou trivalente. Sous la forme trivalente, celle que nous avons étudiée, les seuls ions optiquement actifs sont les ions à couche 4f incomplète et de configuration électronique  $Pd4f^n5s^25p^6$  ou  $Xe4f^n$ , donc les ions de terres rares  $Ce^{3+}$  (n=1) à  $Yb^{3+}$  (n=13). Ce point sera décrit de façon plus détaillée dans le Chapitre II-C. Ces ions possèdent tous des propriétés optiques remarquables, notamment des transitions électroniques 4f-4f très peu élargies à température ambiante ainsi qu'une extinction thermique souvent inexistante. Ceci provient de la relative insensibilité des électrons 4f au champ cristallin induit par les ions ligands (et donc également aux vibrations du réseau environnant (couplage faible électron-phonon)) qui s'explique par une extension

radiale des fonctions d'onde des électrons 4f plus faible que celle des électrons externes 5s et 5p (lesquels jouent le rôle d'écran),.

Les propriétés optiques des terres rares ont ainsi été mises à profit très rapidement, après la démonstration du premier laser à rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) en 1960 par Maiman [Maiman1960], avec la réalisation dès l'année suivante de lasers à base de verres dopés  $\text{Nd}^{3+}$  [Snitzer1961] puis au samarium ( $\text{Sm}^{2+}$ ) dans  $\text{SrF}_2$  [Sorokin1962].

A partir de ce moment, de nombreuses matrices dopées par des ions de terre rare ont permis d'obtenir un effet laser. Parmi celles-ci, c'est certainement le YAG : $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ ), en particulier pour les applications de forte puissance, qui a été le plus exploité. L'ion  $\text{Er}^{3+}$  a connu et connaît encore lui-aussi un très grand succès dans le domaine des télécommunications avec le développement d'amplificateurs et de lasers à fibre optique du fait de la présence d'une transition à 1.54  $\mu\text{m}$  correspondant à la fenêtre spectrale où l'absorption est minimale dans les fibres optiques classiques. Enfin, plus récemment, c'est l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  qui semble le plus largement étudié. Il représente en effet une bonne alternative à l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  pour les lasers à forte puissance pompés par diodes lasers à semi-conducteurs, en raison de meilleurs rendements, mais également en raison de son potentiel pour la génération d'impulsions laser femtosecondes [Lucca2004].

Les scintillateurs utilisés, notamment pour la détection de particules ainsi que dans le domaine médical, en particulier pour la tomographie par émission de positons (TEP), ont suscité une recherche poussée concernant différents matériaux dopés avec des ions de terres rares [Pidol2004].

Les luminophores à base de terres rares pour les applications d'éclairage ont été la source de nombreuses études depuis l'apparition des tubes fluorescents dans les années qui suivirent la deuxième guerre mondiale. Les récentes normes environnementales visant à supprimer l'utilisation du mercure dans les lampes à décharge ainsi que le développement des écrans à plasma ont renforcé la recherche dans ce domaine et notamment dans celui du "photon cutting" (mécanisme inverse de l'addition de photons par transfert d'énergie qui permet pour l'absorption d'un photon dans l'ultraviolet d'obtenir deux photons dans le visible) [Meijerink2006].

La recherche dans le domaine des phosphores pour les écrans à tube cathodique a entraîné de nombreuses études dès les années 50 sur les semi-conducteurs II-VI dopés par des ions de terres rares. Dans les années 70, le développement des écrans électroluminescents multicolores liés au domaine de l'affichage a ensuite contribué à maintenir une activité de recherche très forte dans ce domaine. En effet, les nombreuses transitions permises par

l'ensemble des terres rares permettaient de penser que la réalisation de dispositifs électroluminescents dans un grand domaine de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet au proche infrarouge était possible.

Depuis lors, de nombreux travaux sont menés afin d'utiliser le dopage des semi-conducteurs avec des ions de terre rare non plus seulement dans le domaine de l'affichage mais également dans celui de l'optoélectronique. La principale motivation de ces recherches réside sans doute dans l'émergence de l'optoélectronique dans l'industrie microélectronique. En effet, la réduction de la taille des différents transistors et l'augmentation exponentielle associée de leur densité sur une puce, rendues obligatoires par le développement de nouvelles applications demandant toujours plus de mémoire et de vitesse, a amené l'industrie microélectronique à envisager de nouveaux modes de communications entre puces alors que la longueur d'interconnexions atteint plusieurs kilomètres par puce. La communication optique, à la différence des interconnexions électroniques, est insensible aux effets capacitifs qui limitent le débit entre composants. Le succès de l'optoélectronique nécessite le développement d'une technologie compatible avec l'industrie silicium existante. Le silicium étant un semi-conducteur à "gap" indirect, il ne présente qu'un faible potentiel en tant qu'émetteur de lumière (bien que de nouvelles applications semblent se développer telles l'ingénierie de boucles de dislocations [Homewood2005] ou encore un laser basé sur l'effet Raman [Green2001]). Pour combler ce déficit, une autre voie est envisagée : la combinaison du silicium ou d'un semi-conducteur pouvant être épitaxié sur silicium (InP, GaAs...) et d'un ion émetteur. De nombreux travaux ont ainsi été réalisés dès les années 80 sur ces semi-conducteurs III-V dopés par des terres rares. Le silicium et la silice enrichie en silicium (nanograins de silicium) dopés par l'ion  $Er^{3+}$  semblent toutefois être deux des meilleurs candidats, et ont donc suscité un grand intérêt au cours des dernières années [Kenyon2005]. La réalisation d'un amplificateur optique à 1.5  $\mu m$  pompé électriquement adapté aux communications par fibre optique semble ainsi être un but susceptible d'être atteint.

La chute de la luminescence de l'erbium à température ambiante dans ces matériaux à faible bande interdite est toutefois un des freins à cette technologie. Il a été démontré [Favenec1989] que cette extinction était inversement proportionnelle à la taille du gap. Les semi-conducteurs à grande bande interdite, et le nitrure de gallium en particulier, ont, outre le fait de présenter une luminescence stable à 300K, l'avantage de permettre l'obtention de dispositifs électroluminescents à base de terres rares, non seulement dans l'infrarouge, mais également dans le visible et le proche ultraviolet du fait de leur transparence dans ces gammes de longueurs d'onde. Cette transparence dans le visible combinée aux émissions de certains

ions terres rares ( $Tm^{3+}$  dans le bleu,  $Er^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$  dans le vert et  $Eu^{3+}$  dans le rouge) et à leur grande solubilité (jusqu'à  $5 \times 10^{21}$  ions.cm<sup>-3</sup> dans GaN [Birkhahn1999a], seulement  $\sim 10^{18}$  ions.cm<sup>-3</sup> dans Si ou GaAs [Poole1992]) offrent de nombreuses perspectives dans les domaines de l'affichage (réalisation d'écrans plats ayant fait l'objet de plusieurs publications [Heikenfeld2002], [Heikenfeld2004]), de l'éclairage (lumière blanche [Daudin2005], [Andreev2006c]) mais également des lasers visibles [Steckl2007].

## 2) Sites d'incorporation des terres rares :

De nombreuses techniques permettent de faire croître des semi-conducteurs (MOCVD, MBE, pulvérisation cathodique, épitaxie en phase liquide ...). Les principes de la MOCVD et de l'EJM ont déjà été abordés en prenant le nitrure de gallium comme exemple. Nous détaillerons, dans le Chapitre II-A, deux procédés permettant le dopage de ce matériau (implantation ionique après la croissance et dopage *in situ*) ainsi que leurs effets sur les propriétés cristallines du GaN. Dans ce paragraphe, nous allons présenter un état de l'art relatif aux mécanismes d'excitation et d'émission des terres rares dans les semi-conducteurs. Nous illustrerons ensuite ces mécanismes par plusieurs exemples. Ces mécanismes d'excitation et d'émission peuvent fortement varier suivant le site d'incorporation de la terre rare. C'est pourquoi nous allons tout d'abord nous intéresser à ces sites d'incorporation dans différentes familles de semi-conducteurs.

### a) Semi-conducteurs II-VI :

Le cas des semi-conducteurs II-VI à grande bande interdite ( $E_G(\text{ZnS})=3.54$  eV,  $E_G(\text{CdS})=2.42$  eV...) dont la structure est le plus souvent de type zinc-blende est l'un des plus complexes. En effet, pour favoriser l'incorporation de la terre rare dans ce type de matériau, il est souvent nécessaire d'ajouter des éléments alcalins (notamment  $Li^+$ ) afin de réaliser la compensation de charge locale ou non (entre les éléments II et les terres rares dont la valence est généralement +3). De ce codopage résultent des mécanismes d'excitation particuliers mais également quelques incertitudes quant au site d'incorporation de la terre rare. Ainsi, de nombreuses études, notamment par résonance paramagnétique électronique (RPE), ont montré que la terre rare se substituait préférentiellement au métal lors du dopage avec uniquement des ions de terre rare. Dans les échantillons codopés, l'excès de charge (+e) apparaissant lors de l'incorporation de la terre rare sur le site métallique entraîne généralement la formation de complexes avec des impuretés de type accepteurs situés dans la

première sphère de coordination. C'est le cas notamment pour des échantillons de ZnTe codopés avec des atomes de phosphore ou de lithium [Crowder1969]. Il se peut également que la terre rare se place en site interstitiel et forme un complexe avec une impureté de type accepteur ayant remplacé un atome métallique comme plus proche voisin. Dans le cas des échantillons implantés, ce site interstitiel est le plus fréquemment rencontré avant recuit thermique. En effet, en raison de la mobilité accrue des lacunes de Zn à haute température, il est possible, lors du recuit thermique, de faire se recombinaison un ion de terre rare en site interstitiel et une lacune de Zn et ainsi d'augmenter le taux de substitution de l'élément II par la terre rare.

### b) Semi-conducteurs III-V :

Les semi-conducteurs III-V tels que l'arséniure de gallium (GaAs) ou le phosphure d'indium (InP) ont été parmi les premiers à être étudiés [Lhomer1991]. En raison de leur faible bande interdite (respectivement 1.52 et 1.42 eV pour le GaAs et l'InP), ces semi-conducteurs ont surtout été dopés par les ions  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$ . Ces terres rares s'incorporent généralement en site substitutionnel de l'élément III ([Aszodi1985], [Lambert1988]) mais peuvent parfois également présenter les caractéristiques spectroscopiques d'une incorporation dans des sites de plus basse symétrie dont la nature est mal connue [Ennen1987]. Le codopage avec des atomes d'oxygène de GaAs:Er permet une augmentation de la luminescence à 1.5  $\mu\text{m}$  de l'erbium qui n'est alors plus en site substitutionnel pur mais dans un site de symétrie  $C_{2v}$  où des oxygènes ont remplacé deux atomes d'arsenic de la couche des plus proches voisins. Il semble que l'incorporation en site substitutionnel soit également la règle dans d'autres semi-conducteurs III-V tels que le GaP, l'AlGaAs ou l'InGaP mais aussi les semi-conducteurs III-N dont le cas sera traité en détail dans le chapitre II-B.

### c) Silicium :

Ce semi-conducteur a été pratiquement exclusivement dopé avec des ions erbium. Que ce soit dans le silicium cristallin ou amorphe, il semble que les ions erbium se trouvent toujours au sein de complexes les associant à des impuretés d'oxygène. La présence de ces ions oxygène a pour effet de déplacer l'erbium d'un site substitutionnel vers un site interstitiel. Plusieurs hypothèses existent autour de la nature exacte de ces complexes mais plusieurs études à la fois théorique [Prezzi2005] et expérimentale [Wahl1997] concordent

pour dire que l'ion erbium doit se trouver en site interstitiel tétraédrique entouré d'un nombre important d'atomes d'oxygène. La taille de ces complexes Er-O varie cependant avec la méthode de croissance.

Les sites que nous venons d'évoquer sont les sites majoritaires. Il peut exister de nombreux autres sites d'incorporation en concentration très faible. En outre, il est important de faire la distinction entre les ions optiquement actifs et l'ensemble des ions incorporés dans la matrice. Enfin, une seconde discrimination peut se faire entre les ions optiquement actifs en fonction des différents types d'excitation de leur luminescence. Nous allons maintenant présenter les différents chemins d'excitation pouvant être associés aux différents sites d'ions de terre rare.

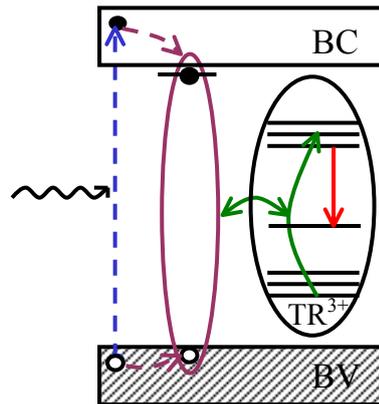
### 3) Mécanismes d'excitation de la luminescence des terres rares dans les semi-conducteurs :

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les mécanismes entraînant la luminescence des terres rares dans différentes classes de semi-conducteurs à la suite d'une excitation optique (photoluminescence). L'étude de ces différents mécanismes nous permettra de mieux comprendre les possibles interactions entre un porteur et une terre rare. Cette compréhension est essentielle pour appréhender les processus mis en jeu dans le cadre d'une excitation électrique de la luminescence des terres rares qui seront présentés dans le dernier chapitre traitant de l'électroluminescence. Nous n'étudierons donc ici que les processus faisant intervenir des porteurs dans le cadre d'une excitation d'énergie non-résonante avec une transition électronique à l'intérieur de la couche 4f des terres rares. Les résultats que nous présentons sont basés sur les nombreux travaux obtenus dans les semi-conducteurs II-VI, III-V à faible bande interdite mais également dans le silicium. Cet "état de l'art" nous aidera à mieux appréhender le cas du nitrure de gallium dopé par des terres rares pour lequel très peu d'études existent.

Différents mécanismes d'excitation de la luminescence des terres rares sont envisageables suite à une excitation non-résonante. Les principaux résident dans le transfert d'énergie non radiatif lors de la recombinaison d'excitons libres, de paires donneur-accepteur ou d'excitons liés à l'impureté.

## a) Excitation lors de la recombinaison d'excitons libres :

Le mécanisme d'excitation des terres rares faisant intervenir des excitons libres (Figure I-5) a été mis en évidence de manière expérimentale par plusieurs groupes travaillant sur le silicium monocristallin [Gusev2001] et le silicium nanocristallin inséré dans une matrice de silice ([Kik2000], [Seo2001], [Fujii2004]).



**Figure I-5 : Schéma du processus d'excitation non-résonante de la luminescence de la terre rare suite à la recombinaison d'excitons libres.**

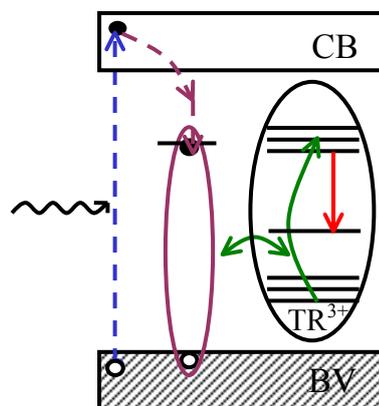
Leurs différentes expériences ont montré une nette corrélation entre les populations d'excitons libres et d'ions erbium excités. D'une part, pour les échantillons de silice contenant des nano-cristaux de silicium et de l'erbium, la comparaison des spectres de PL de différents échantillons, présentant un taux de dopage en ions erbium croissant, met clairement en évidence la chute de l'intensité de la luminescence excitonique à mesure que la concentration en ions  $Er^{3+}$  augmente. D'autre part, pour le dopage du silicium, l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre les excitons libres et les ions erbium s'appuie sur des mesures de dynamiques de PL en fonction de la densité d'excitation. Ainsi, la durée de vie des excitons croît dès que la saturation de la PL liée à la terre rare apparaît [Gusev2001]. Ceci signifie que le transfert d'énergie vers la terre rare est l'une des voies de désexcitation privilégiée des excitons libres. Une fois que la plupart des ions  $Er^{3+}$  se trouve excitée, la paire électron-trou voisine perd une voie de recombinaison possible. Ceci se traduit alors par une augmentation de la durée de vie excitonique. La deuxième observation validant ce transfert d'énergie provient de l'étude de la PL des excitons libres en fonction du flux de photons. D'une intensité quasiment nulle lorsque la densité d'excitation est faible, celle-ci augmente très rapidement lorsque la saturation de la PL relative à l'erbium apparaît.

### b) Interaction d'échange :

L'interaction évoquée pour expliquer le couplage entre les excitons libres et la terre rare est considérée comme étant de nature multipolaire électrique. C'est également le type d'interaction évoquée dans les semi-conducteurs binaires. Une étude réalisée sur des échantillons de silice enrichie en silicium dopée avec des ions erbium a récemment remis en cause la nature de ce couplage [Gourbilleau2007]. Pour cette étude, des échantillons multicouches ont été déposés par pulvérisation cathodique. Ils étaient composés alternativement d'une couche de nano-cristaux de silicium au sein d'une matrice de silice puis d'une couche de silice dopée par des ions erbium. La modification de l'épaisseur de la couche dopée par l'erbium permettait alors de faire varier la distance d'interaction entre les nano-cristaux de silicium et les ions erbium. Il a ainsi été démontré que la dépendance du couplage (étudiée par la mesure de l'intensité de la luminescence de l'erbium) entre ces nano-cristaux et les ions de terre rare en fonction de leur séparation présentait une décroissance exponentielle caractéristique d'une interaction d'échange. Ce résultat n'est toutefois pas représentatif des études antérieures menées sur les semi-conducteurs de type II-VI et III-V.

### c) Excitation lors de la recombinaison d'un exciton lié à l'impureté :

De nombreux travaux, à la fois sur des échantillons de silicium monocristallin mais aussi sur des semi-conducteurs II-VI ou III-V, présentent le piégeage de porteurs comme une étape indispensable à l'excitation de la terre rare par transfert non radiatif.



**Figure I-6 : Schéma du processus d'excitation non-résonante de la luminescence de la terre rare suite à la recombinaison d'excitons liés.**

Le piégeage de porteurs peut être provoqué par la présence de niveaux électroniques à l'intérieur de la bande interdite induits par la substitution des éléments III par les terres rares.

Comme nous l'avons vu précédemment, les terres rares s'incorporent préférentiellement en site substitutionnel de l'élément III dans les semi-conducteurs binaires de type III-V. En effet, la différence d'électronégativité entre l'ion dopant et l'ion de la matrice hôte mais également la distorsion du réseau induit par leur différence de taille peuvent entraîner l'apparition de pièges isoélectroniques à l'intérieur de la bande interdite [Thomas1965].

La formation d'un exciton sur ce niveau a alors lieu en deux étapes. L'effet du potentiel attractif à courte distance introduit par ces différences de taille et d'électronégativité permet tout d'abord la capture d'un premier porteur (un électron ou un trou selon la nature du potentiel). Une fois ce porteur piégé, l'apparition d'un potentiel coulombien à longue distance va attirer un porteur de charge opposé formant ainsi un exciton lié ([Baldereschi1972], [Lozykowski1993a]). Une interaction de nature multipolaire électrique entre les excitons liés à l'impureté et la terre rare permet alors l'excitation des ions de terre rare par transfert d'énergie lors de la recombinaison non radiative de l'exciton lié (Figure I-6).

Dans le nitrure de gallium, des calculs basés sur la fonctionnelle de densité (DFT) montrent que le niveau piège introduit par la substitution du gallium par une terre rare ne se situe pas à l'intérieur de la bande interdite [Filhol2004]. Cependant, comme nous le verrons par la suite, nous ne pouvons pas exclure ce mécanisme d'excitation lors d'une excitation optique non-résonante car, dans ce système, les ions de terre rare optiquement actifs ne semblent pas être majoritairement ceux insérés en site substitutionnel "pur". Il semble ainsi envisageable que la distorsion du réseau résultant de l'incorporation d'une terre rare sur un site autre que le substitutionnel crée des niveaux d'énergie dans la bande interdite.

#### d) Excitation lors de la recombinaison de paires donneur-accepteur :

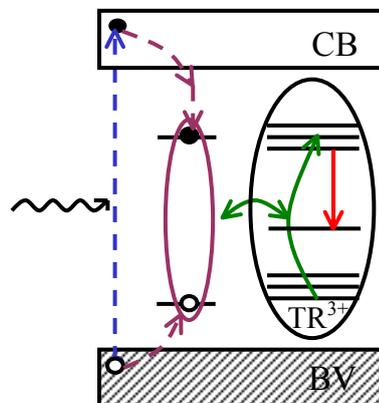


Figure I-7 : Schéma du processus d'excitation non-résonante de la luminescence de la terre rare suite à la recombinaison de paires donneur-accepteur.

Le troisième mécanisme d'excitation de la luminescence des terres rares réside dans la recombinaison de paires donneur-accepteur (Figure I-7). Dans ce cas de figure, suite à une excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite, un électron est capturé sur un niveau donneur lié ou non à la terre rare, le trou se trouvant dans la bande de valence étant quant à lui piégé sur un niveau accepteur. L'exciton formé par ces deux charges peut se recombiner en excitant une terre rare par transfert d'énergie non radiatif. Ce phénomène a été observé notamment dans le système InAsP :Yb<sup>3+</sup> [Godlewski1995]. Dans cet article, l'interaction entre les paires donneur-accepteur et les ions Yb<sup>3+</sup> est de plus en plus marquée à mesure que l'alliage s'enrichit en As (0-7%). La présence d'As a pour conséquence d'augmenter le recouvrement spectral entre l'énergie de la transition donneur-accepteur et celle entre multiplets <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> et <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. Il semble toutefois que ce schéma d'excitation ne s'applique qu'aux ions possédant une telle paire donneur-accepteur dans leur voisinage proche [Swiatek1989].

#### e) Excitation par transfert de charges :

Un mécanisme impliquant un transfert de charge a également été proposé pour certains ions. Ce phénomène met en jeu la position des niveaux électroniques de la couche 4f par rapport à celle de la bande interdite. Selon la théorie de Jörgensen [Jörgensen1971], les énergies d'ionisation des terres rares sont similaires dans des matrices différentes à condition que la terre rare soit liée au même ligand ou à un ligand de même électronégativité. En utilisant la théorie de Jörgensen, il est possible de montrer que les énergies d'ionisation des terres rares présentent une dépendance caractéristique avec le nombre d'électrons de la couche 4f (Figure I-8). Ces énergies d'ionisation ont été calculées dans différentes matrices notamment dans certains semi-conducteurs II-VI [Godlewski1992], mais aussi récemment dans le nitrure de gallium [Dorenbos2006] (Figure I-8).

Dans le cas du ZnS :Yb notamment [Przybylinska1989], la luminescence de la terre rare semble pouvoir être excitée suite à une recombinaison donneur-accepteur par l'intermédiaire du niveau Yb<sup>2+</sup>/Yb<sup>3+</sup> situé 2.15 eV au dessus du haut de la bande de valence. Le mécanisme est alors le suivant : l'absorption du photon émis lors de recombinaison de la paire donneur-accepteur entraîne un changement de valence de la terre rare ainsi que la présence d'un trou dans la bande de valence ( $\text{Yb}^{3+} + h\nu_{\text{DAP}} \rightarrow \text{Yb}^{2+} + h\nu_{\text{BV}}$ ). La charge négative excédentaire au niveau de la terre rare liée au changement de valence va permettre la formation d'un exciton localisé autour de la terre rare avec le trou de la bande de valence

piégé dans le voisinage de la terre rare. Cet exciton lié à la terre rare peut ensuite se recombiner pour transférer non-radiativement son énergie à la terre rare.

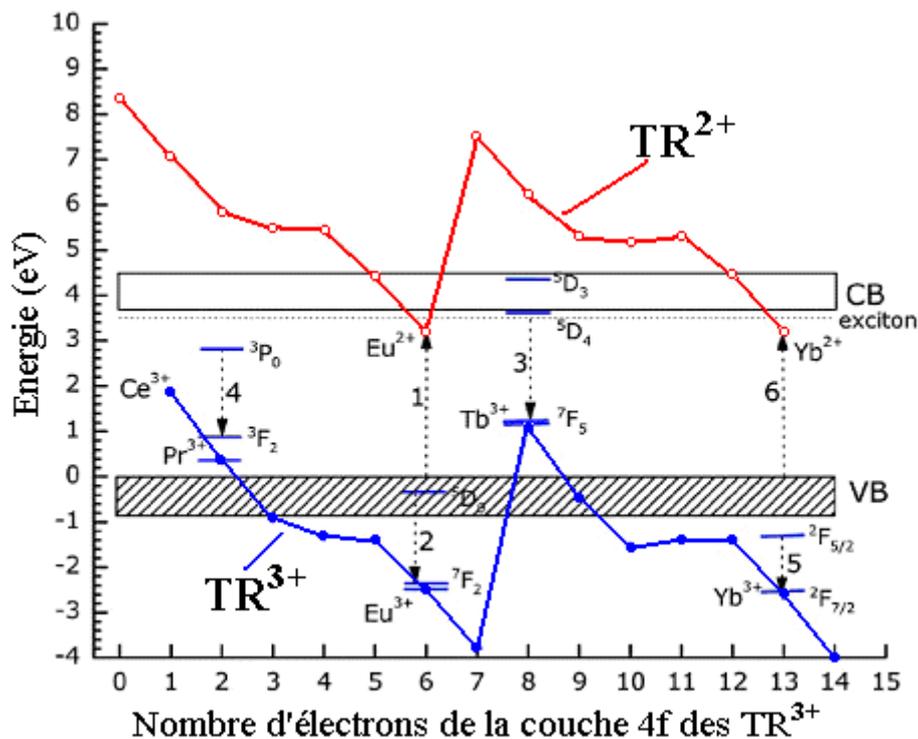


Figure I-8 : Position du multiplet fondamental des terres rares sous les formes divalente et trivalente dans le nitrure de gallium (tiré de [Dorenbos2006]).

Dorenbos *et al.* [Dorenbos2006] ont émis l'hypothèse selon laquelle ce schéma d'excitation pouvait également intervenir dans l'excitation de l'ion europium dans le GaN. La luminescence de cet ion est en effet excitée de manière efficace pour des énergies voisines de 3.2 eV [Yamada2006]. Or, cette énergie correspond justement à l'écart en énergie entre le sommet de la bande de valence et le niveau  $Eu^{2+}$  présent dans la bande interdite. L'excitation de l'europium résulterait alors, comme expliqué dans le cas du ZnS:Yb, de la formation d'un exciton localisé autour de la terre rare.

#### f) Excitation suite à une excitation térahertz :

Nous venons de voir que les principaux mécanismes d'excitation de la luminescence des terres rares suite à une excitation non-résonante résident dans le transfert d'énergie non radiatif lors de la recombinaison d'excitons libres, d'excitons liés à l'impureté ou de paires donneur-accepteur. Avant de développer les mécanismes d'extinction de la luminescence, nous devons également signaler un dernier mécanisme assez particulier car il ne nécessite, à la

différence de ceux précédemment cités, aucun niveau piège à l'intérieur de la bande interdite [Moskalenko2004].

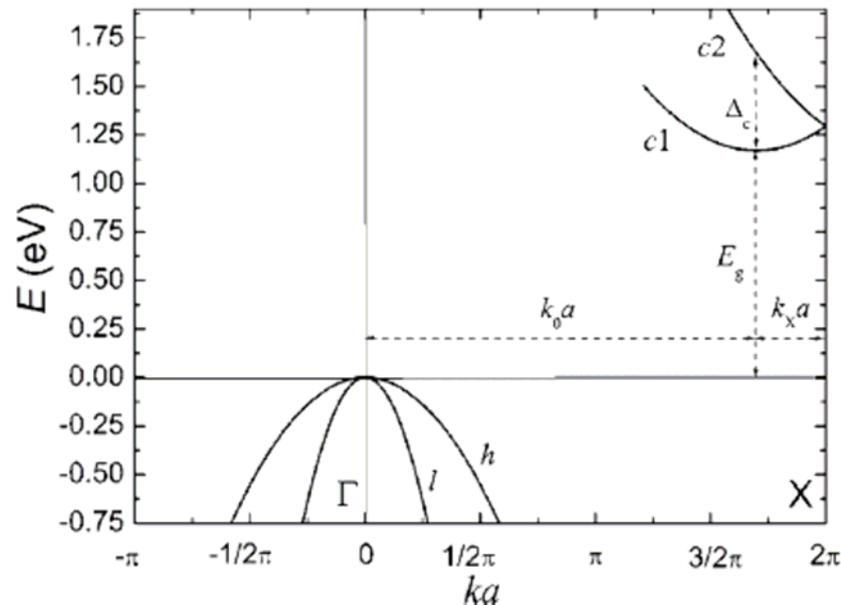


Figure I-9 : Schéma de la structure de bande du silicium montrant les deux bandes de conduction (tiré de [Moskalenko2004]).

Il a en effet été démontré, dans le cas du silicium monocristallin dopé par l'ion erbium, qu'à basse température, le multiplet  $^4I_{11/2}$  pouvait être excité "directement" par l'intermédiaire de la recombinaison d'électrons libres de haute énergie. Pour ce faire, il est nécessaire de créer un grand nombre de porteurs libres à l'aide d'une excitation bande à bande, puis, en utilisant un rayonnement infrarouge lointain autour de  $10\ \mu\text{m}$  (produit dans ces expériences par un laser à électrons libres), de porter ces électrons libres vers la bande de conduction c2 (Figure I-9) à partir de laquelle ces électrons vont se recombiner avec des trous de la bande de valence pour exciter par transfert d'énergie résonant le second multiplet excité de l'ion erbium

Ce mécanisme est présenté comme étant une solution à même de permettre la réalisation d'un laser à trois niveaux auparavant impossible dans ce système du fait de la largeur de la bande interdite du silicium (1.17 eV). Il n'a toutefois été mentionné, à notre connaissance, dans aucun autre type de semi-conducteur.

#### 4) Mécanismes d'extinction de la luminescence des terres rares dans les semi-conducteurs :

Nous venons de présenter plusieurs mécanismes permettant l'excitation des ions de terre rare. Une fois ces ions excités, ils peuvent se désexciter de façon radiative ou non-

radiative. La compréhension précise des mécanismes d'extinction de la luminescence est un point essentiel pour l'optimisation de futurs dispositifs à base de semi-conducteurs dopés par des ions de terre rare. Les principaux mécanismes à retenir sont les suivants :

a) Relaxation multi-phonons :

Le premier mécanisme affectant la luminescence de la terre rare est la relaxation multi-phonons qui dépeuple son niveau émetteur. De multiples études ont montré que ce processus n'avait d'importance que lorsque l'écart en énergie entre le multiplet initial et le multiplet final d'une transition est faible [Henderson1989]. En effet, la probabilité de désexcitation non-radiative impliquant la génération de plus de cinq phonons est pratiquement négligeable à température ambiante. Ainsi, pour les semi-conducteurs III-V conventionnels dont les énergies de phonons optiques sont de l'ordre de la dizaine de milliélectronvolts (35 meV pour le GaAs, 43 meV pour l'InP, 90 meV pour le GaN), il sera possible d'observer des transitions jusque dans le proche infrarouge (une émission à la longueur d'onde de  $2.7 \mu\text{m}$  a été observée dans le GaN :Er<sup>3+</sup> [Vrielinck2005]).

b) Interaction entre ions de terre rare :

Dès que la concentration en ions de terre rare augmente, il est fréquent d'observer des transferts d'énergie entre ions de terre rare. En effet, ces interactions dépendent fortement de la distance entre les deux centres participant au transfert. Ces transferts peuvent parfois être bénéfiques comme dans le cas du codopage Yb/Er où les larges bandes d'absorption de l'ytterbium sont mises à profit pour exciter les ions Yb<sup>3+</sup> qui pourront ensuite transférer leur énergie vers des ions Er<sup>3+</sup>. Toutefois, dans un grand nombre de cas, ces interactions entre terres rares sont néfastes au rendement de luminescence.

Nous pouvons distinguer différents types de transfert d'énergie entre terres rares tels que la migration d'énergie, l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) ou encore la relaxation croisée (Figure I-10).

Dans le premier de ces mécanismes (Figure I-10a)), l'excitation est transférée d'un ion à un autre par transfert résonant jusqu'à un centre de désexcitation non-radiatif. Ce phénomène a, par exemple, été observé dans des échantillons de GaAs :Nd<sup>3+</sup> [Lozykowski1993b]. Le deuxième processus (Figure I-10b)) également appelé "up-conversion" apparaît lorsque deux ions se trouvent dans un état excité. Le premier ion peut

alors transférer son énergie vers le second centre pour l'exciter vers un niveau plus élevé. Enfin, le troisième type de transfert (Figure I-10c)), nommé relaxation croisée, est le mécanisme inverse de l'addition de photons par transfert d'énergie. Il sera traité en détail dans le chapitre II-D-3 en prenant l'exemple du GaN :Tm<sup>3+</sup>.

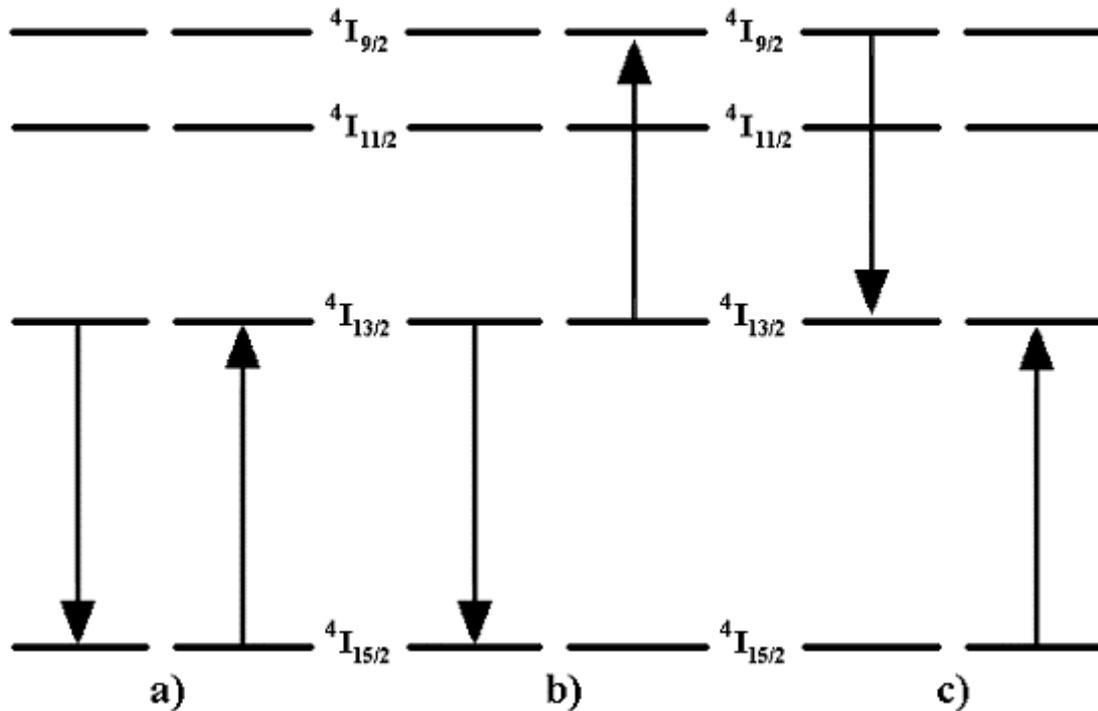


Figure I-10 : Interactions entre ions de terre rare. a) migration d'énergie, b) addition de photons par transfert d'énergie, c) relaxation croisée.

#### c) Interaction avec un centre non-radiatif :

Cette troisième catégorie renferme tous les transferts d'énergie de la terre rare vers des impuretés ou des centres non-radiatifs tels les défauts locaux ou étendus (dislocations, lacunes, agrégats...).

#### d) Interaction avec des porteurs libres

Ce processus, que nous qualifierons d'effet Auger en référence à l'effet découvert au début des années 20 indépendamment par Lise Meitner et Pierre V. Auger, consiste en un transfert d'énergie entre deux électrons. Ce phénomène, observé dans plusieurs matrices dopées par divers ions (CdF<sub>2</sub>: Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> [Langer1984], InP :Fe [Klein1984], ZnSe :Mn [Ayling1987], CdF<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> [Suchocki1989], Si :Er<sup>3+</sup> [Palm1996], [Franzo1999]), se manifeste, dans le cas des semi-conducteurs dopés par des ions de transitions ou des terres rares, par une désexcitation de l'impureté suivie de la promotion d'un porteur libre vers les états excités de sa bande d'origine (Figure I-11a)). Cet effet Auger requiert donc une terre rare dans un état

excité ainsi que des porteurs libres indifféremment dans la bande de conduction ou de valence. Par extension, nous pouvons aussi envisager, comme l'ont fait Lozykowski *et al.* [Lozykowski1993a] que cet effet Auger ait lieu également entre la terre rare et des porteurs piégés sur des niveaux donneur ou accepteur, mais aussi entre la terre rare et un exciton piégé sur une impureté provoquant alors la dissociation de l'exciton.

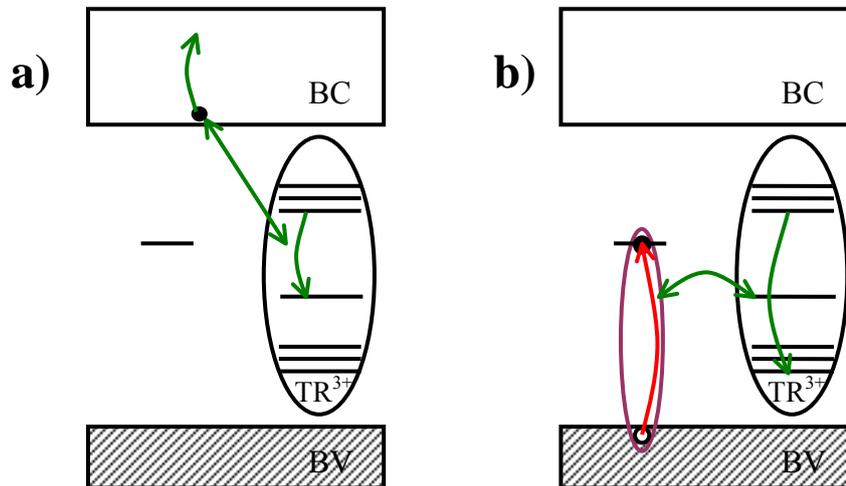


Figure I-11 : Schéma du processus d'extinction de la luminescence de la terre rare par a) effet Auger avec des porteurs libres, b) rétro-transfert.

#### e) Rétro-transfert :

De nombreux groupes se sont intéressés à ce mécanisme qui est particulièrement préjudiciable à la luminescence des terres rares dans les semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite. Par ce mécanisme, la terre rare va se désexciter de façon non-radiative et transférer son énergie à un électron. Celui-ci va être promu sur un niveau piège à l'intérieur de la bande interdite et reformer le même exciton lié que celui à l'origine de l'excitation de la terre rare (Figure I-11b)).

### 5) Exemples :

Suite à cette présentation des mécanismes d'excitation et d'extinction de la luminescence des terres rares dans les semi-conducteurs, nous allons maintenant illustrer ces mécanismes dans le cas de différents systèmes. Nous n'évoquerons pas les mécanismes apparaissant dans les semi-conducteurs II-VI qui peuvent être très variés ([Boyn1988], [Godlewski2000]). Nous nous attacherons à présenter les cas de l'InP et du Si pour lesquels les mécanismes d'excitation et d'extinction de la luminescence des terres rares sont proches de ceux observés dans le GaN.

a) Cas de l'InP :Yb<sup>3+</sup> et du Si :Er<sup>3+</sup> :

Le premier de ces deux systèmes, InP :Yb<sup>3+</sup>, a été largement étudié car l'analyse des mécanismes se trouve considérablement facilitée du fait de la particularité de l'ion ytterbium qui ne possède que deux multiplets. Toutefois, en raison de la faible largeur de la bande interdite du silicium ( $E_G=1.17$  eV), l'erbium dans cette matrice est également considéré comme un système à deux niveaux car seul le premier multiplet excité de l'erbium peut émettre un rayonnement lumineux (toute transition provenant des multiplets supérieurs se trouve absorbée par le silicium). Le mécanisme d'excitation de la luminescence de la terre rare a été proposé par Takahei *et al.* [Takahei1989] pour l'InP : Yb<sup>3+</sup> puis repris dans le silicium ([Coffa1993], [Fuhs1997], [Kenyon2002], [Needels1993]). Ce mécanisme implique la création d'un exciton piégé et a lieu suivant les étapes suivantes (Figure I-12).

L'étape 1 consiste à créer des porteurs libres (électrons et trous respectivement dans les bandes de conduction et de valence) par une excitation optique bande à bande. Les photons doivent alors avoir une énergie supérieure à 1.17 eV dans le Si et 1.42 eV dans l'InP.

L'étape 2 est la capture de l'électron photogénéré sur un piège à électrons dont la profondeur ( $E_T$ ) est de 150 meV dans le Si et de 30 meV dans l'InP. Ces pièges sont, comme nous l'avons expliqué précédemment, créés par la substitution de l'In par un ion Yb<sup>3+</sup> de taille et d'électronégativité différentes ou par la formation de complexes Er-O dans le Si.

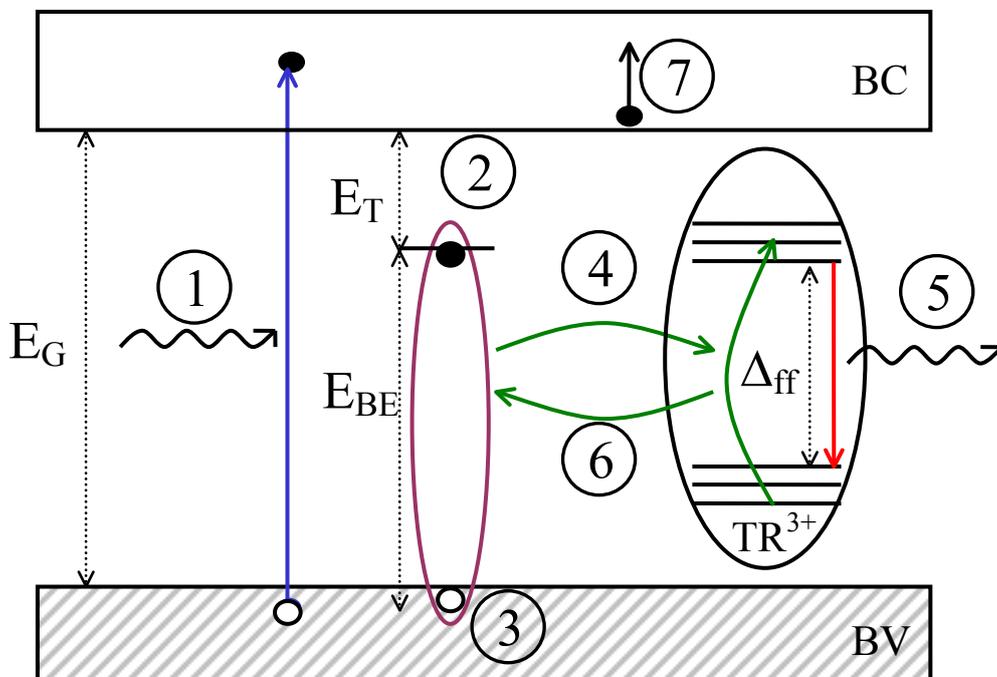


Figure I-12 : Représentation schématique des mécanismes d'excitation et d'extinction de la luminescence des terres rares dans les semi-conducteurs à faible bande interdite InP et Si.

Une fois l'électron piégé sur un niveau d'énergie à l'intérieur de la bande interdite, la charge négative associée au piège isoélectronique va créer un potentiel attractif pour un trou de la bande de valence (Etape 3). La formation d'un exciton réduit l'énergie de la paire électron-trou de quelques milliélectronvolts [Taguchi1994] et l'exciton possède alors une énergie  $E_{BE}$  de 1.38 eV dans l'InP et de 1.02 eV dans le Si.

L'étape 4 représentant le transfert d'énergie vers la terre rare a lieu lors de la recombinaison non-radiative de l'exciton lié sur un piège associé à la terre rare. Les ions de terre rare  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  se retrouvent alors excités sur leur premier multiplet excité (respectivement  $^4I_{13/2}$  et  $^2F_{5/2}$ ). L'écart entre l'énergie absorbée par la terre rare lors de ce transfert ( $\Delta_{ff}=1.24$  eV pour la transition  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  et  $\Delta_{ff}=0.8$  eV pour la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  pour l'ion  $Er^{3+}$ ) et l'énergie de l'exciton lié ( $E_{BE}$ ) est comblé par l'émission de phonons [Taguchi1994].

Cette idée d'une étape impliquant le piégeage de porteurs, qui avait été envisagée de façon théorique [Yassievich1993], a été vérifiée expérimentalement par deux équipes hollandaises dans le silicium dopé  $Er^{3+}$  ([Shin1995], [Tsimperidis1998]). Dans les deux cas, la preuve de l'existence d'un piège dans le processus d'excitation de la terre rare a été apportée par l'étude des dynamiques de PL des ions erbium. Dans le premier article [Shin1995], la présence d'un temps de montée de l'ordre de 50  $\mu s$  sur les déclinés de la luminescence de l'erbium donnait une information indirecte sur l'existence d'une étape intermédiaire impliquant la capture d'un porteur sur un piège dans le chemin d'excitation de la terre rare. En effet, un temps de montée si long ne peut pas s'expliquer par un transfert d'énergie vers la terre rare par des excitons libres, leur durée de vie dans ce matériau n'excédant pas 1  $\mu s$ . Dans le second article [Tsimperidis1998], l'utilisation d'un laser à électrons libres (dont les photons ont une énergie inférieure à 300 meV) a permis de dissocier l'exciton piégé associé à la terre rare et ainsi d'empêcher son excitation. Ce phénomène de photo-ionisation de porteurs piégés intervenant dans le processus d'excitation de la luminescence des terres rares sera présenté en détail dans le chapitre IV.

L'émission radiative de l'étape 5 est l'aboutissement recherché du processus d'excitation. Cependant, il se peut également que la désexcitation de la terre rare se fasse de façon non-radiative. Nous avons vu précédemment que plusieurs processus pouvaient contrarier la luminescence de la terre rare.

Parmi les mécanismes prépondérants pour l'extinction de la luminescence des terres rares insérées dans une matrice semi-conductrice, le rétro-transfert (Etape 6 de la Figure I-12) est le plus invoqué. Dans ce processus inverse de celui de l'excitation, la terre rare excitée

retrouve son état fondamental en entraînant le passage d'un électron de la bande valence vers un niveau de type accepteur à l'intérieur de la bande interdite ([Takahei1989], [Taguchi1998]).

Ce rétro-transfert a été mis en évidence par plusieurs groupes ([Hamelin2000], [Klik2002], [Klik2004]) en particulier dans les semi-conducteurs à faible bande interdite ( $\text{InP:Yb}^{3+}$ ,  $\text{Si:Er}^{3+}$ ) par la simulation des mesures de la chute de la durée de vie de la terre rare et d'intensité de PL avec la température. Ces études montrent que le rétro-transfert est assisté par des phonons [Taguchi1998]. En effet, dans ces systèmes l'énergie pouvant être transférée par la terre rare ( $\Delta_{\text{ff}}=1.24$  eV pour l' $\text{Yb}^{3+}$  et  $\Delta_{\text{ff}}=0.8$  eV pour l' $\text{Er}^{3+}$ ) ne permet pas de reconstituer l'exciton piégé dont la recombinaison est à l'origine de l'excitation car l'énergie de la paire électron-trou vaut 1.38 eV dans le cas du système  $\text{InP:Yb}^{3+}$  et 1.02 eV dans celui du  $\text{Si:Er}^{3+}$ . L'écart en énergie (respectivement 0.14 eV et 0.22 eV) est alors comblé par l'absorption de phonons dont l'apparition est favorisée par l'élévation de température.

L'inconvénient des méthodes précédemment citées (simulation des baisses d'intensités de PL et de la durée de vie) est qu'elles ne permettent pas de réellement discriminer les contributions des différents processus activés thermiquement telles la dissociation d'exciton ou encore l'augmentation des recombinaisons non-radiatives affectant la terre rare ou les excitons piégés.

Une méthode originale pour étudier ce rétro-transfert a été développée par le groupe du Pr. Gregorkiewicz de l'Université d'Amsterdam notamment dans le cas du système  $\text{InP:Yb}^{3+}$  ([Klik2002], [Klik2004]). Ils ont eu l'idée de simuler l'influence des phonons en utilisant un laser à électrons libres émettant des photons d'énergie très faible (dans l'infrarouge lointain entre 4 et 250  $\mu\text{m}$ ). En utilisant ce laser dont les photons possèdent une énergie comparable à celle de l'écart en énergie à combler lors du rétro-transfert, cette équipe a pu, à basse température, activer optiquement le rétro-transfert. Ils ont ainsi pu étudier l'extinction de la luminescence de la terre rare excitée suite à une transition bande à bande en fonction de la longueur d'onde du laser infrarouge additionnel (Figure I-13).

Un décrochement du signal de PL est clairement visible lorsque que les photons du laser à électrons libres complémentaire atteignent l'énergie de 0.14 eV correspondant à la différence d'énergie  $E_{\text{BE}}-\Delta_{\text{ff}}$ . De plus, des études sur la variation de l'intensité de PL en fonction du flux de photons pour des énergies supérieures à cette valeur permettent de confirmer la validité du phénomène observé [Klik2002].

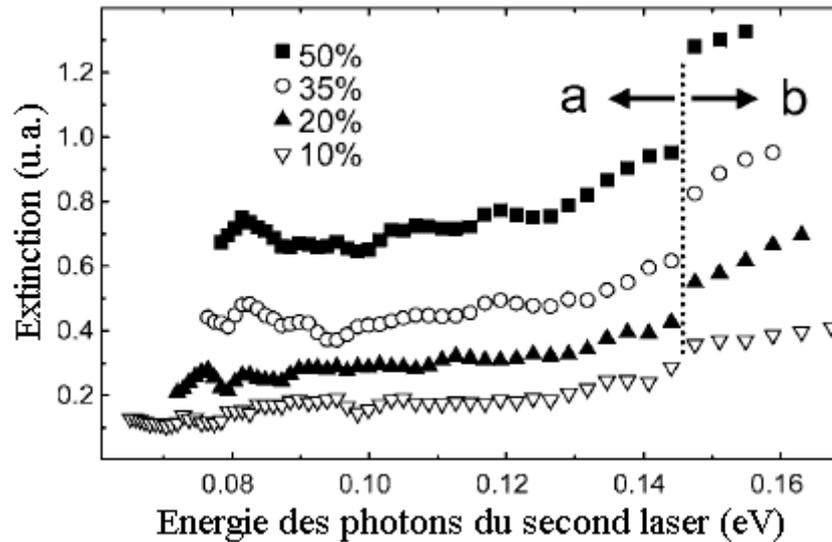


Figure I-13 : Mise en évidence du rétro-transfert par l'extinction de la PL des ions erbium en fonction de l'énergie des photons du laser additionnel (tiré de [Klik2002]).

Le deuxième mécanisme prépondérant dans l'extinction de la luminescence de la terre rare est l'effet Auger (Etape 7). Dans le cas de ces deux systèmes, la désexcitation non-radiative de la terre rare entraîne la promotion d'un porteur libre (électron ou trou) vers les états excités de sa bande d'origine. Plusieurs causes, notamment le dopage intentionnel de type n ou p du semi-conducteur par des impuretés, peuvent être à l'origine de la présence de ces porteurs dans une des bandes permises. Ce mécanisme qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux que ce soit dans le silicium ([Palm1996], [Priolo1998], [Forcales2004]) ou dans l'InP ([Wang1994a]) sera étudié en détail dans le Chapitre IV grâce à des expériences combinant deux sources lasers.

Le groupe du Pr. Priolo [Priolo1998] a étudié cet effet Auger par l'intermédiaire de l'analyse de la chute de la durée de vie de l'ion erbium en fonction du taux de dopage du silicium en bore (dopage de type p, niveau accepteur situé 45 meV au-dessus du sommet de la bande de valence) ou en phosphore (dopage de type n, niveau donneur positionné à 45 meV du bas de la bande de conduction). Le nombre de porteurs libres induits par ce dopage peut être calculé, pour un taux de dopage et une température donnés, en se basant sur les équations suivantes [Sze1981]

$$n \cong \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (N_D \cdot N_C)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad \text{Équation I-1}$$

$$p \cong \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (N_A \cdot N_V)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad \text{Équation I-2}$$

où n et p représentent, respectivement, le nombre de porteurs libres dans les bandes de conduction et de valence,  $N_D$  et  $N_A$  le nombre d'impuretés de type donneur et accepteur.  $N_C$  et

$N_V$  se rapportent aux densités d'états dans les bandes de conduction et de valence. Enfin,  $E_D$  et  $E_A$  sont les profondeurs des pièges (comptés à partir du bas de la bande de conduction pour le piège de type donneur et du haut de la bande de valence pour l'accepteur)

Ce calcul permet de déterminer la concentration en porteur libre et donc d'en déduire la chute de luminescence des terres rares par effet Auger. Dans la présentation des mécanismes, nous avons également mentionné le fait que l'effet Auger pouvait avoir lieu avec des porteurs piégés mais il semble que la probabilité de cette interaction soit beaucoup plus faible que celle impliquant des porteurs libres [Suchocki1989].

Les mécanismes d'excitation et d'extinction de la luminescence des terres rares dans les semi-conducteurs à faible bande interdite ont donc fait l'objet de nombreuses recherches au cours de ces dernières années et leur compréhension a beaucoup progressé. Ce n'est pas le cas des semi-conducteurs à grande bande interdite comme le GaN pour lesquels le nombre de travaux reste limité.

#### b) Cas du GaN :Eu<sup>3+</sup> :

Nous nous restreignons ici au cas de l'ion Eu<sup>3+</sup> car c'est l'ion qui a le plus été étudié dans le GaN. La plupart des résultats présentés devraient néanmoins s'appliquer aux autres terres rares.

Les premiers résultats significatifs ont été obtenus par Li *et al.* [Li2002] grâce à la technique de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR). Les spectres d'absorption sur des échantillons dopés *in situ* par l'ion Eu<sup>3+</sup> (mais aussi Tb<sup>3+</sup>) mettent en évidence la présence d'un pic d'absorption à 0.37 eV. De plus, l'intensité de ce pic est proportionnelle au taux de dopage en ions europium de l'échantillon ce qui semble indiquer que l'incorporation d'une terre rare peut entraîner l'apparition d'un niveau permis dans la bande interdite. Les mêmes auteurs supposent que ce niveau est impliqué dans le chemin d'excitation des ions europium. Lors d'une excitation bande à bande, un électron serait capturé sur ce piège puis formerait un exciton lié dont l'énergie, compte tenu de la profondeur du piège (0.37 eV), serait pratiquement résonante avec celle de la transition  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ . Cette quasi-résonance devrait faciliter le transfert d'énergie non radiative entre cet exciton et l'ion europium voisin. La profondeur de ce piège pourrait expliquer la relative insensibilité par rapport à la température de l'émission des terres rares dans le nitrure de gallium et plus généralement dans les semi-conducteurs à grande bande interdite [Favenec1989]. En effet, contrairement aux semi-conducteurs à faible bande interdite pour lesquels les niveaux pièges sont peu profonds (0.045 eV dans le silicium, 0.03 eV dans l'InP, 0.04 eV pour dans GaAlAs

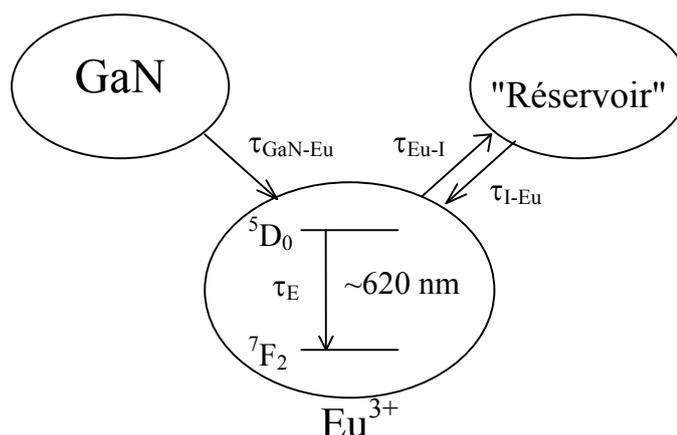
[Benyattou1991]), ce piège ne peut être thermalisé à température ambiante. Toutefois, aucune corrélation entre la présence de ce niveau dans la bande interdite et la luminescence des terres rares n'a été jusqu'à présent démontrée.

Dans un autre article [Sawahata2005], ce même groupe observe qu'une large bande d'absorption permet l'excitation efficace de l'euporium pour des énergies légèrement inférieures à celle de la bande interdite (2.95-3.45 eV). A l'instar de Dorenbos *et al.* [Dorenbos2006], il suggère que cette bande puisse être reliée à la bande de transfert de charge Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>. Ceci n'est toutefois pas en accord avec le fait que la même bande soit observée dans le cas du système GaN:Er<sup>3+</sup> [Kim1997a] dans lequel la bande de transfert de charge Er<sup>3+</sup>/Er<sup>2+</sup> est située dans la bande de conduction (Figure I-8).

Des transferts d'énergie vers l'ion euporium lors de la recombinaison d'excitons liés à des niveaux donneurs peu profonds ou de paires donneur-accepteur ont également été proposés par Peng *et al.* [Peng2005]. Dans cet article, les spectres d'excitation de la luminescence de l'Eu<sup>3+</sup>, à 86 et 300 K, mettent clairement en évidence une augmentation de l'intensité de PL des ions euporium lorsque l'énergie des photons incidents est résonante avec celle des excitons liés I<sub>2</sub> (ou D<sup>0</sup>X qui pourraient provenir de lacunes d'azote [Smith1995]). Une bande d'excitation de la luminescence de l'euporium est également superposée à l'émission des paires donneur-accepteur. La mesure de la durée de vie de ces paires donneur-accepteur semble confirmer le couplage entre celles-ci et l'euporium. En effet, la durée de vie dans l'échantillon dopé euporium ( $\tau_{DAP}=410$  ps) est trois ordres de grandeur inférieure à celle de ces mêmes paires dans le GaN pur ( $\tau_{DAP}=1$   $\mu$ s) ou dopé magnésium ( $\tau_{DAP}=100$  ns). Un groupe japonais [Ishizumi2006] a également proposé, suite à des expériences de  $\mu$ -PL, que l'excitation de l'euporium puisse provenir de la recombinaison d'excitons liés sur des défauts ou des dislocations.

L'étude la plus détaillée des mécanismes d'excitation de la luminescence de l'euporium a été réalisée par Lee *et al.* [Lee2004]. Dans cet article, différents modèles d'excitation, basés sur l'existence d'un "réservoir", sont proposés et leur validité testée par l'intermédiaire de la simulation de déclin de PL de l'ion euporium à différentes températures.

Le modèle retenu est proposé de façon schématique sur la Figure I-14. Ce schéma montre les différentes interactions pouvant apparaître entre la matrice hôte, les ions euporium et le "réservoir". Les différentes constantes de temps,  $\tau_{GaN-Eu}$ ,  $\tau_{I-Eu}$  et  $\tau_{Eu-I}$ , présentées sur cette Figure I-14 renseignent sur les temps de transfert entre ces différentes entités.



**Figure I-14 : Diagramme schématisant des couplages existant entre la matrice, le centre luminescent et des impuretés (tiré de [Lee2004]).**

L'ajustement des dynamiques de PL des ions  $\text{Eu}^{3+}$  a permis aux auteurs d'obtenir un temps de transfert  $\tau_{\text{GaN-Eu}}$  entre la matrice et la terre rare de  $0.4 \mu\text{s}$ , une durée de vie de l'euporium  $\tau_{\text{Eu}}$  d'environ  $200 \mu\text{s}$  ainsi que les temps de transfert entre l'euporium et le "réservoir"  $\tau_{\text{Eu-I}}=70\text{-}250 \mu\text{s}$  et  $\tau_{\text{I-Eu}}=36 \mu\text{s}$ . L'existence de ce "réservoir" semble être imposée par la nature non-exponentielle des déclins de PL des ions europium. Toutefois, sa nature exacte reste inconnue même s'il est envisagé qu'il provienne de lacunes d'azote, de dislocations ou d'impuretés. Suite à cette remarque, nous pouvons émettre quelques réserves quant à ce modèle. En effet, d'autres chemins de désexcitation de l'euporium permettent de rendre compte de la non-exponentialité des dynamiques tels les transferts directs entre ions de terres rares, vers une impureté "simple" (c'est-à-dire ne permettant pas le rétro-transfert de l'excitation vers la terre rare) ou encore vers la matrice (rétro-transfert du type de ceux étudiés dans les semi-conducteurs à faible bande interdite). En outre, aucune preuve expérimentale n'existe pour justifier l'existence d'un tel "réservoir". De plus, du fait de la nature même de l'ajustement, utilisant quatre paramètres variables (les différents temps de transfert) pour simuler ces déclins, les résultats obtenus restent discutables.

Enfin, le temps de transfert entre la matrice et l'euporium ( $\tau_{\text{GaN-Eu}}=0.4 \mu\text{s}$ ) est donné comme pouvant être la caractéristique globale d'un transfert d'énergie vers le multiplet  ${}^5\text{D}_0$  via  ${}^5\text{D}_3$  comportant, d'après les auteurs, au moins deux voies. La première serait le transfert d'énergie entre les excitons libres et la terre rare, la seconde ferait, quant à elle, appel à un transfert d'énergie entre un exciton piégé et la terre rare. Ces deux transferts d'énergie sont supposés conduire à l'excitation de  ${}^5\text{D}_3$ . Or, aucune luminescence n'est observée depuis ce multiplet ni à partir des multiplets inférieurs  ${}^5\text{D}_2$  ou  ${}^5\text{D}_1$  [Andreev2006a]. Si par contre, nous envisageons que le transfert d'énergie se fait "directement" vers le multiplet  ${}^5\text{D}_0$ , alors un

temps de transfert de 0.4  $\mu\text{s}$  semble très long compte tenu de nos résultats qui indiquent que ce temps de transfert doit être inférieur à 10 ns.

c) Cas des boîtes quantiques GaN/AlN dopées par l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  :

Andreev *et al.* [Andreev2006b] ont montré que la luminescence du  $\text{Tm}^{3+}$  pouvait être excitée par des photons d'énergie supérieure à celle des transitions fondamentales entre les niveaux électroniques des boîtes quantiques mais également par l'excitation de pièges peu profonds pour des énergies légèrement inférieures à celle de ces transitions fondamentales.

Le schéma proposé pour l'excitation des ions  $\text{Tm}^{3+}$  suite à une excitation "au-dessus" de la bande interdite de ces boîtes quantiques ne semble pas différent de celui envisagé dans les échantillons ne présentant aucun confinement quantique des porteurs. Ainsi, les porteurs photogénérés sont capturés par des pièges isoélectroniques induits par la présence du thulium pour former des excitons liés. Leur recombinaison non-radiative permet ensuite d'exciter par transfert d'énergie quasi-résonant les multiplets  $^1\text{I}_6$  ou  $^3\text{P}_1$  ou encore  $^1\text{D}_2$  (dans le cas de  $^1\text{D}_2$ , le transfert d'énergie est alors non-résonant et doit impliquer l'émission de phonons). Le temps de transfert entre les boîtes quantiques et les ions de terre rare, inférieur à 50 ns, démontre la force du couplage entre la matrice et les ions  $\text{Tm}^{3+}$  qui prévaut sur toutes les voies de désexcitation alternatives des boîtes quantiques et notamment les recombinaisons radiatives qui ne sont pas observées.

---

Chapitre II :

Excitation optique de la luminescence  
des ions de terre rare dans le GaN

---

<b>A) Dopage du nitrure de gallium :</b> .....	<b>47</b>
1) Epitaxie par jets moléculaires :.....	47
a) Optimisation des paramètres de croissance :.....	48
b) Croissance épitaxiale interrompue (Interrupted Growth Epitaxy) :.....	49
2) Implantation :.....	50
a) Processus de perte d'énergie de l'ion projectile :.....	52
b) Pouvoir d'arrêt et profil d'implantation :.....	52
c) Effet des paramètres d'implantation sur la production de défauts :.....	54
d) Recuit thermique :.....	57
<b>B) Sites d'incorporation des terres rares dans le GaN :</b> .....	<b>58</b>
1) Spectroscopie d'absorption X (EXAFS) :.....	58
2) Rétrodiffusion Rutherford (RBS) :.....	60
3) Canalisation de l'émission d'électrons :.....	64
<b>C) Luminescence des terres rares :</b> .....	<b>66</b>
1) Propriétés électroniques des terres rares :.....	66
2) Hamiltonien de l'ion terre rare dans le vide :.....	67
3) Niveaux d'énergie en présence d'un champ cristallin :.....	70
4) Transitions optiques entre niveaux de terres rares :.....	71
<b>D) Activation de la luminescence des terres rares :</b> .....	<b>76</b>
1) Mécanismes d'excitation des terres rares dans GaN :.....	76
2) Comparaison des complexes "terre rare-piège" avec les terres rares isolées:.....	80
a) Mécanismes d'excitation de ces deux types de sites :.....	80
b) Proportion des différentes espèces :.....	82
c) Section efficace effective d'excitation :.....	82
d) Durée de vie :.....	85
3) Formation d'agrégats d'ions de terre rare dans GaN:Tm <sup>3+</sup> :.....	87
a) Influence de la température d'implantation (I24, I26 et I28):.....	87
i) Etude de la luminescence à 1.5 et 1.8 μm :.....	87
ii) Mise en évidence des différents sites d'incorporation du thulium :.....	90
iii) Comparaison avec les résultats d'EXAFS :.....	95
b) Influence de la dose d'implantation :.....	98
<b>E) Conclusion et bilan :</b> .....	<b>99</b>

## A) Dopage du nitrure de gallium :

### 1) Epitaxie par jets moléculaires :

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) permet le dépôt de couches minces grâce à la réaction entre différents flux atomiques ou moléculaires sur un substrat maintenu à haute température sous ultravide.

Cette technique d'épitaxie présente plusieurs particularités qui en font une technique très adaptée pour la croissance de nouveaux matériaux. La croissance s'effectue à une vitesse très faible ( $\sim 1\mu\text{m}/\text{heure}$ ) ce qui permet le contrôle du profil de dopage à l'échelle d'une couche atomique et ce, dans un bâti de croissance généralement équipé de moyens de caractérisation *in situ* (RHEED notamment) permettant le contrôle de la qualité cristalline des échantillons durant l'épitaxie.

La croissance du nitrure de gallium dopé terres rares s'effectue en plusieurs étapes. Après un nettoyage de la surface du substrat (saphir ou silicium), un dégazage est obligatoire pour éliminer les impuretés résiduelles et, dans le cas d'un substrat silicium, afin d'éviter l'apparition d'une couche amorphe de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur laquelle il est très difficile de faire croître du GaN de bonne qualité cristalline. Afin de réduire la différence de paramètre de maille et d'éviter la création de la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  précédemment évoquée, la croissance commence par le dépôt d'une fine couche de nitrure d'aluminium puis d'une couche tampon de nitrure de gallium. Ces couches tampons épitaxiées, la croissance du nitrure de gallium dopé terres rares peut commencer.

La technique utilisée pour faire croître les échantillons que nous avons étudiés est l'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses (GSMBE). Ce procédé combine des sources solides pour les éléments de type III (Ga, Al, terre rare) et une source gazeuse pour l'élément V (l'azote). A l'intérieur d'une enceinte sous vide (quelques  $10^{-3}$  Pa), les flux moléculaires des constituants de la couche vont entrer en réaction à la surface d'un substrat dont la température est d'environ  $650^\circ\text{C}$ . Suivant la nature (solide ou gazeuse) de la source, différents moyens sont employés pour obtenir ces flux. Ceux des éléments III sont obtenus en évaporant les sources contenues dans différentes cellules à effusion de Knudsen portées à haute température ( $\sim 900^\circ\text{C}$  pour le gallium,  $\sim 450^\circ\text{C}$  pour l'euporium,  $\sim 850^\circ\text{C}$  pour l'erbium). Les atomes d'élément V sont, quant à eux, produits par l'ionisation du flux gazeux d'azote  $\text{N}_2$  ( $1.8\text{-}2$  sccm soit  $\sim 5 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) parcourant l'enceinte. Ce plasma est produit par la collision des molécules du gaz avec des particules chargées préexistantes dans le flux gazeux de  $\text{N}_2$

accélérées grâce à une tension continue. Une tension alternative (d'une puissance de 400W à la fréquence de 13.56MHz) est superposée à celle-ci afin de faire osciller les charges et ainsi d'augmenter l'ionisation du plasma par collision.

#### a) Optimisation des paramètres de croissance :

De nombreuses études ont été menées ces dernières années pour trouver les conditions de croissance par EJM permettant une luminescence optimale des terres rares dans le GaN ([Andreev2006c], [Lee2002a], [Lee2002b], [Lee2002c], [Liu2004]).

Les paramètres primordiaux pour l'obtention de couches de nitrure de gallium dopées avec des ions de terre rare de bonne qualité du point de vue optique sont : la température de croissance (du substrat), la concentration en terres rares et le rapport entre les éléments III (Ga) et V (N). Ces deux derniers paramètres sont très bien contrôlés grâce à l'utilisation d'une source plasma radiofréquence combinée à l'évaporation sélective des différentes sources d'éléments III (Ga, Al ou terres rares).

La température du substrat a un effet très important sur la qualité cristalline des couches de nitrure de gallium. En effet, l'élévation de température du substrat peut entraîner la désorption du gallium ou encore la dissociation du GaN et donc l'augmentation de la rugosité des échantillons. Les irrégularités de surface des couches sont également favorisées par l'utilisation de faibles températures car dans ces conditions la croissance du semi-conducteur se fait préférentiellement de façon colonnaire. Une température intermédiaire est donc généralement choisie, d'autant plus que les études de luminescence [Lee2002b] montrent que le meilleur choix pour obtenir une luminescence intense dans le visible ou l'infrarouge suite à une excitation optique ( $\lambda_{exc.}=325nm$ ) ou électrique est une température de substrat d'environ 600°C.

Il a été montré [Lee2001], dans le cas du nitrure de gallium dopé erbium, que la concentration optimale en terre rare en termes d'intensité de photoluminescence ainsi que d'électroluminescence est d'environ 1%. Pour des concentrations plus élevées apparaît le phénomène bien connu d'extinction de la luminescence due à la concentration ([Bang2004], Chapitre I-B-3-b). L'excitation peut en effet migrer d'un ion à un autre jusqu'à atteindre un centre non radiatif du fait de la résonance entre les niveaux d'énergie de deux ions de terre rare voisins. L'augmentation de la concentration en ions erbium au-delà de ce taux de dopage de 1-2% entraîne de plus une dégradation de la structure cristalline et peut même permettre la précipitation d'une nouvelle phase d'ErN pour des taux de dopage supérieurs à 10%.

Il est généralement admis que la qualité cristalline du nitrure de gallium non dopé est meilleure lorsqu'un excès de gallium par rapport aux conditions stœchiométriques est utilisé [Calleja2000]. Il en est de même concernant la qualité structurale du nitrure de gallium dopé erbium. Cependant, l'intensité de luminescence (indifféremment photoluminescence ou électroluminescence) détectée présente un maximum pour des valeurs de flux de gallium légèrement inférieures au flux permettant une croissance stœchiométrique [Lee2002c]. Cette étude montre donc que l'efficacité de la luminescence des terres rares dans le GaN ne va pas forcément de pair avec sa qualité cristalline, conclusion peu évidente *a priori*.

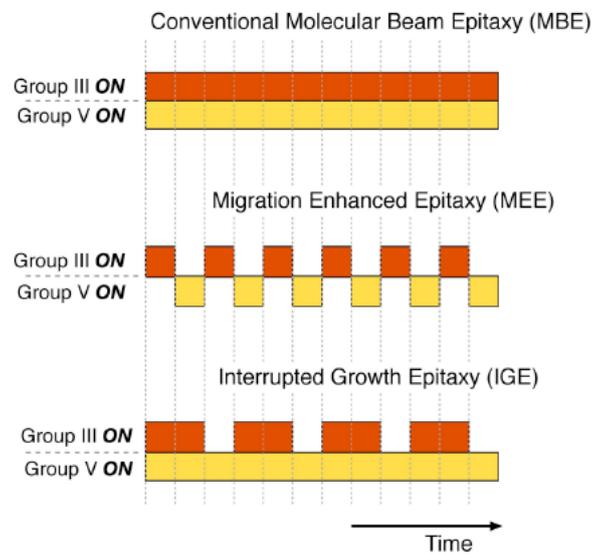
Cette remarque représente d'ailleurs un point important de l'optimisation des couches de GaN dopées terres rares du point de vue de la luminescence. En effet, les mécanismes d'excitation indirecte des terres rares nécessitent la présence de pièges de porteurs. Il est envisageable que leur présence en nombre important implique la réalisation de couches de GaN de qualité cristalline relativement médiocre. Cependant la détérioration de la structure cristalline va de pair avec l'augmentation du nombre de défauts et ceux-ci, agissant souvent comme des centres de recombinaison non-radiative, peuvent également avoir un effet néfaste sur la luminescence des terres rares. Ainsi, l'optimisation des films de GaN dopés terres rares réside sûrement dans la recherche d'un compromis entre la création de pièges favorisant l'excitation des terres rares et le contrôle du nombre de défauts entraînant l'extinction de la luminescence des terres rares.

L'influence du flux d'azote ainsi que de la puissance du plasma d'azote a également été étudiée par l'équipe du Professeur Steckl [Lee2002a]. Ce dernier paramètre ne semble pas influencer grandement la qualité cristalline de l'échantillon même si des différences de rugosité apparaissent lorsque la puissance est changée. Les effets liés à la variation du flux d'azote peuvent être perçus, quant à eux, comme semblables à ceux observés lors de l'évolution inverse du flux de gallium.

#### b) Croissance épitaxiale interrompue (Interrupted Growth Epitaxy) :

La faible mobilité des atomes de gallium à la surface du GaN associée à la durée de vie très courte des radicaux libres d'azote entraînent généralement la formation d'îlots de GaN qui s'accompagne ensuite d'une croissance colonnaire du semi-conducteur. Ce type de structure, comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, limite fortement l'intensité de luminescence de l'échantillon. Pour contrer ce phénomène, plusieurs méthodes ont vu le jour, notamment la croissance assistée par migration (Migration Enhanced Epitaxy MEE)

[Horikoshi1993] et l'épîtaxie par croissance interrompue (Interrupted Growth Epitaxy IGE) [Munasinghe2005].



**Figure II-1: Comparaison schématique des différentes techniques d'épîtaxie par jets moléculaires.**

Cette dernière, à la différence de l'épîtaxie par jets moléculaires conventionnelle, où les flux des différents atomes sont simultanément introduits dans l'enceinte durant toute la durée de la croissance, consiste à laisser présent le flux de l'élément du groupe V durant toute la croissance tout en bloquant le flux de l'élément du groupe III de façon intermittente (Figure II-1).

La croissance s'effectue uniquement durant les périodes où les deux groupes d'éléments sont présents dans la chambre. Cependant, la séquence d'ouverture des caches expose la couche au seul flux d'azote pendant des intervalles de temps de l'ordre de quelques minutes et permet ainsi une meilleure incorporation de l'azote dans la couche ainsi qu'une croissance dans des conditions où l'azote est en excédent par rapport à la stœchiométrie. L'étude des mécanismes d'excitation de l'euprômium dans le nitrure de gallium au cours du troisième chapitre sera l'occasion de revenir plus en détail sur ce mode de croissance.

## 2) Implantation :

Une large partie de ce travail de thèse ayant porté sur l'étude de couches minces de GaN dopées terres rares par implantation ionique, nous allons maintenant présenter cette technique de dopage ainsi que les processus liés à la création de défauts lors de l'implantation.

Ces défauts étant susceptibles de jouer un rôle majeur dans les chemins d'excitation des terres rares, il nous paraît important de détailler les mécanismes conduisant à leur formation.

Tous les échantillons implantés étudiés au cours de cette thèse ont été obtenus par l'intermédiaire du réseau européen RENIBEL. La croissance de la couche non dopée a eu lieu au Groupe d'Etudes des Semi-conducteurs (GES) de l'université de Montpellier par la technique d'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (EPVOM, Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) ou Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) en anglais). Avant le dépôt, à 1090°C, de la couche de nitrure de gallium d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à l'intérieur de laquelle l'implantation va avoir lieu, une fine couche tampon de nitrure de gallium était épitaxiée à basse température sur le substrat de saphir orienté suivant l'axe c. Suite à la croissance de cette couche non dopée, l'implantation des ions de terre rare pouvait être réalisée soit à l'Institut Technologique et Nucléaire (ITN) de Lisbonne soit à l'Université Catholique de Louvain (KUL).

L'implantation ionique est donc une méthode qui intervient suite à la croissance du nitrure de gallium. Elle consiste à bombarder la surface d'un matériau avec des ions accélérés. Le principe de cette technique couramment utilisée, notamment dans l'industrie microélectronique pour le dopage électrique des semi-conducteurs, est simple : des atomes ou des molécules sont ionisés puis accélérés par un champ électrique jusqu'à des énergies comprises entre quelques kiloélectronvolts (keV) et quelques mégaélectronvolts (MeV). Ces ions sont ensuite séparés en masse à l'aide d'un champ magnétique, puis l'isotope sélectionné est focalisé sur l'échantillon grâce à des "lentilles" magnétiques.

Les avantages de cette technique de dopage hors équilibre thermodynamique sont nombreux. Il s'agit d'une technique rapide permettant un dopage reproductible (profondeur moyenne de l'espèce implantée, quantité d'ions introduits) grâce au contrôle de l'énergie d'accélération des ions, du courant ionique et du temps d'exposition de l'échantillon au faisceau. De plus, l'utilisation de masques permet de réaliser des motifs spécifiques pour différentes applications.

L'implantation ionique présente cependant l'inconvénient majeur de fortement endommager la structure cristalline du matériau (parfois jusqu'à l'amorphisation) lors du bombardement par des espèces lourdes. De nombreuses démarches permettent toutefois de rétablir, du moins en partie, la cristallinité de l'échantillon : la plus utilisée est le recuit thermique à haute température, mais certains paramètres d'implantation (tels la température ou la géométrie d'implantation) peuvent également être choisis afin d'obtenir une dégradation minimale de la qualité structurale de l'échantillon.

### a) Processus de perte d'énergie de l'ion projectile :

Lorsqu'un ion frappe une cible, divers mécanismes de perte d'énergie peuvent se produire : les collisions élastiques (avec le noyau ou les électrons des atomes de la cible) ainsi que les collisions inélastiques (avec le noyau ou les électrons des atomes de la cible). Dans le cas de l'implantation ionique des terres rares dans le nitrure de gallium (où l'énergie d'implantation est de l'ordre de la centaine de kiloélectronvolts), seuls les collisions nucléaires élastiques et le ralentissement électronique (processus inélastique) sont à prendre en compte. Dans le premier cas, l'ion incident perd son énergie lors des chocs successifs avec les atomes de la cible en leur conférant à chaque fois de l'énergie. Ce type de collisions peut induire des déplacements d'atomes de la cible et dévie la trajectoire de l'ion incident. Au contraire, lors du ralentissement électronique (qui peut être assimilable à des frottements), l'ion projectile voit sa trajectoire pratiquement inchangée. La perte d'énergie subie à chaque choc est faible comparée à l'énergie cinétique de la particule mais entraîne un échauffement bref et localisé de l'échantillon du fait de l'excitation des atomes.

### b) Pouvoir d'arrêt et profil d'implantation :

La perte d'énergie de la particule incidente par unité de longueur (pouvoir d'arrêt) peut s'écrire comme la somme des pertes d'énergies dues à ces deux processus :

$$\frac{dE}{dz} = \left( \frac{dE}{dz} \right)_{\text{elec.}} + \left( \frac{dE}{dz} \right)_{\text{nucl.}} \quad \text{Équation II-1}$$

L'utilisation de cette relation permet alors, par simulation, de déterminer la profondeur de pénétration des ions incidents ([Audren2007], [d'Orléans2003]).

Le mécanisme global de l'implantation ionique peut donc s'imaginer comme une succession de chocs entre l'ion projectile et les atomes de la cible, l'ion incident changeant de direction à chaque collision et subissant un ralentissement durant la partie rectiligne (entre deux chocs) de son trajet. Cependant il faut garder à l'esprit que les atomes sur lesquels l'ion incident vient frapper peuvent eux aussi se mettre en mouvement en fonction de l'énergie transmise par le projectile lors de la collision. Ils vont alors, à leur tour, créer de nouveaux chocs avec les atomes de la cible donnant naissance à une "cascade de collisions". Ces déplacements d'atomes, prévisibles théoriquement à l'aide de simulations de dynamique

moléculaire, entraînent de nombreuses modifications structurales, les dommages étant d'autant plus importants que la dose et l'énergie des ions incidents sont élevées.

Pendant l'implantation, les cascades de déplacement d'atomes provoquées par l'ion incident se chevauchent pouvant ainsi occasionner, selon leur nombre, la création et l'accumulation de défauts ponctuels et de petits agrégats de défauts, mais également, la formation d'un domaine amorphe. Les défauts créés lors de l'implantation sont cependant majoritairement ponctuels. Les lacunes (atome A manquant :  $V_A$ ), les sites substitutionnels (atome B remplaçant un atome A :  $B_A$ ) et les sites interstitiels (une impureté ou un atome du réseau C occupe un site interstitiel  $I_C$ ) peuvent se combiner, l'arrangement le plus fréquent correspondant aux couples lacune+interstitiel (paire de Frenkel). Ces paires peuvent cependant être rapidement annihilées si leur vitesse de diffusion est élevée (car une lacune pourra alors se retrouver plus facilement dans le voisinage d'un atome en site interstitiel). Il existe donc, lors de l'irradiation, une compétition entre la création de défauts et la guérison des défauts par la température.

La distribution en profondeur des défauts est différente de celle des ions implantés du fait de la perte d'énergie du projectile au cours de son trajet. Si le ralentissement électronique est prépondérant dans le processus de perte d'énergie du projectile lorsque celui-ci possède une énergie élevée, au fur et à mesure que l'énergie de l'ion incident chute, le pouvoir d'arrêt nucléaire prend de plus en plus d'importance. Le déplacement des atomes de la cible sera ainsi plus élevé en fin du parcours de l'ion incident (Figure II-2).

La zone d'implantation peut être déterminée par le calcul à l'aide de l'équation du pouvoir d'arrêt présentée ci-dessus. En raison des nombreuses collisions avec les atomes de la cible, chaque ion incident va subir une trajectoire particulière et donc un parcours total différent. Un parcours moyen  $R_p$  peut alors être défini (Figure II-2). Les ions implantés se répartissent statistiquement autour de cette profondeur  $R_p$ . Le profil final des ions implantés est alors donné par une distribution de probabilité de type gaussien centrée autour de cette valeur  $R_p$  et de largeur à  $1/e$  égale à  $\Delta R_p$ . Une zone riche en lacunes sera trouvée entre la surface et  $R_p$  alors qu'entre  $R_p$  et  $2R_p$ , les défauts interstitiels seront majoritaires.

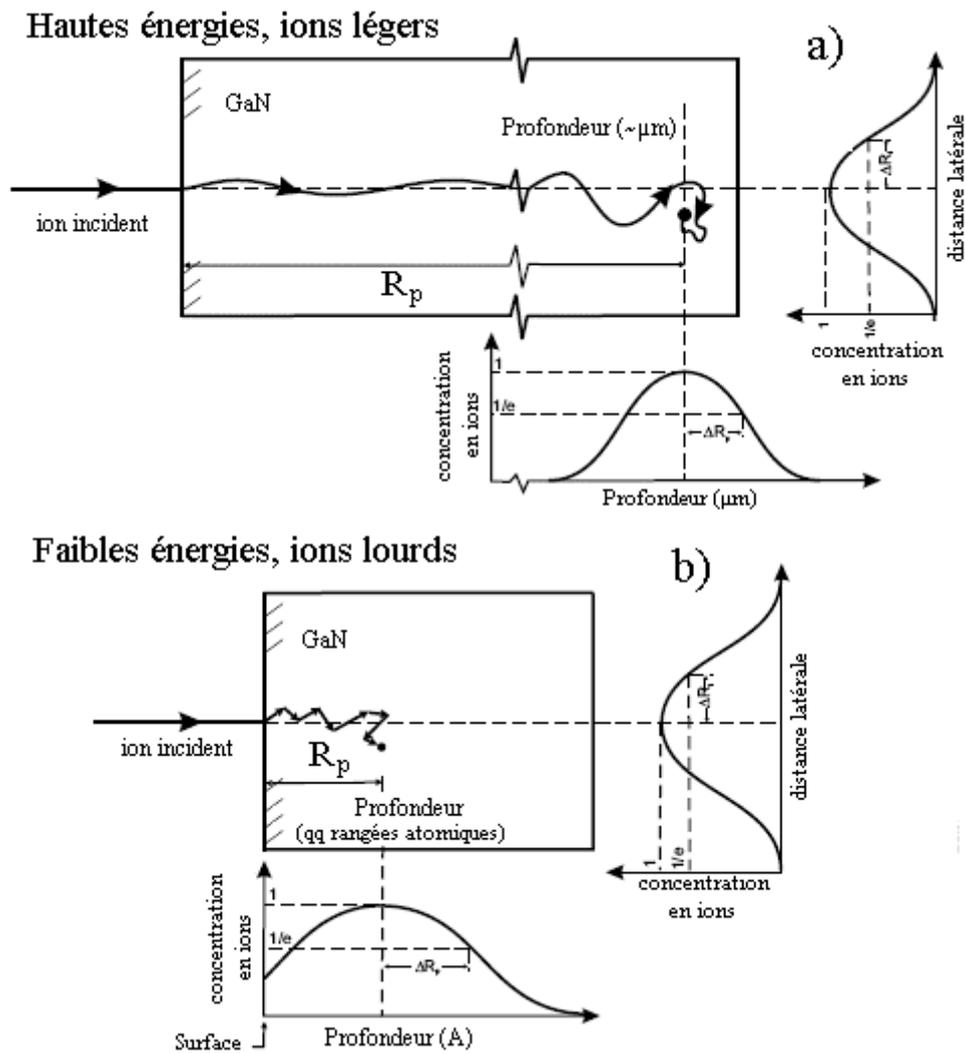


Figure II-2 : Illustration du parcours moyen projeté et du parcours total (tiré de [Bird1989])

### c) Effet des paramètres d'implantation sur la production de défauts :

De nombreux auteurs ont essayé de déterminer les différents facteurs qui agissent sur la production de défauts lors de l'implantation de différents matériaux. Dans le cas particulier du nitrure de gallium implanté par des ions de terre rare, Bert Pipeleers [Pipeleers2005a] a réalisé une étude approfondie des facteurs influençant la formation de défauts :

#### - Numéro atomique du projectile et de la cible :

Les paramètres les plus évidents sont le numéro atomique du projectile et de la cible du fait de la dépendance de la section efficace de collision nucléaire avec ceux-ci. Dans le cas des ions de terres rares, le nombre de cascades de collisions sera donc important. Pour autant,

pour une terre rare donnée, des choix judicieux concernant l'énergie des ions incidents, l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau d'ions, la dose et le flux d'ions ou encore la température peuvent grandement réduire l'endommagement de l'échantillon.

- **Energie des ions incidents :**

Il s'agit d'un élément prépondérant dans la formation des défauts par cascade de collisions car plus le projectile est énergétique, plus il a d'énergie à transférer vers l'atome de la cible. De plus, un ion incident énergétique va s'enfoncer plus profondément dans le matériau, ce qui a pour effet, en raison de la grande variété de parcours des ions incidents, d'augmenter la valeur de  $\Delta R_p$  (et par là même la distribution de défauts) [Kucheyev2001].

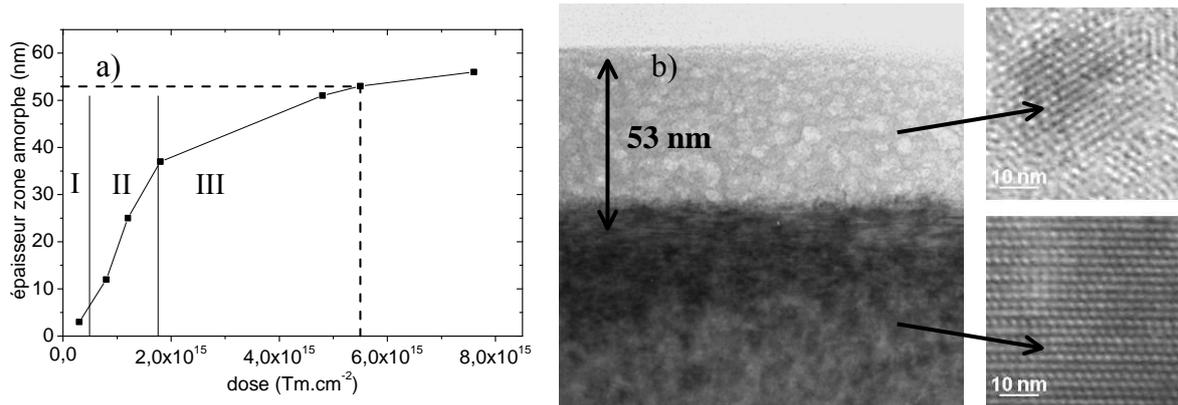
- **Orientation du faisceau d'ions :**

L'orientation du faisceau d'ions par rapport à la surface de l'échantillon permet d'obtenir le profil de dopage mais également la distribution de défauts désirés [Song2004]. Deux catégories d'orientation peuvent être distinguées : la canalisation et l'implantation avec un angle d'incidence non nul par rapport à un axe cristallographique. Dans le cas de la canalisation, le faisceau d'ions est parallèle à un axe cristallographique, les ions ne rencontrent alors que peu d'atomes de la cible et vont donc pénétrer plus profondément dans le matériau. Dans le cas de l'implantation non orientée par rapport à un axe cristallographique, la production de défauts est beaucoup plus importante et le dopage plus superficiel ([Vantomme2001], [Pipeleers2003], [Pipeleers2005b]). L'incorporation des ions de terres rares est également différente dans les deux cas : dans le premier (canalisation), la majorité des ions va se placer dans le site substitutionnel du gallium ( $TR_{Ga}$ ). Au contraire dans le cas d'une implantation non orientée selon un axe cristallographique, la dégradation de la structure cristalline de l'échantillon fait que le site d'incorporation de la terre rare est beaucoup moins bien défini (ce point sera développé au cours du prochain paragraphe II-B).

- **Dose d'implantation :**

Différents auteurs ont étudié l'influence de la dose d'implantation sur l'endommagement du nitrure de gallium ([Alves1999], [Ronning2001], [Lorenz2004a], [Gloux2006]). La dose de  $3 \times 10^{14}$  Tm.cm<sup>-2</sup> (pour une énergie d'implantation de 150keV [Lorenz2004a]) ou  $3 \times 10^{14}$  Er.cm<sup>-2</sup> (pour des énergies d'implantation de 80keV et 170keV [Pipeleers2005a]) est citée comme dose critique pour l'apparition d'une zone amorphe. Ce dernier article distingue trois phases successives dans l'accumulation de défauts à mesure que

la dose d'implantation augmente (Figure II-3a)) : une première (I) où l'accumulation de défauts est empêchée en raison du recuit dynamique (recombinaison des paires de Frenkel (lacune+interstitiel)) ayant lieu durant l'implantation, une seconde (II) où le nombre de défauts augmente très rapidement du fait d'une "décanalisation" de plus en plus importante des ions. Cette décanalisation est causée par la présence de défauts précédemment créés par l'implantation elle-même. Enfin la troisième phase (III) correspond à une saturation du nombre de défauts lorsque la surface de l'échantillon devient amorphe (Figure II-3b) :



**Figure II-3 : a) Epaisseur de la zone amorphe en fonction de la dose d'implantation, b) images MET de la zone amorphe et de la zone cristalline (T. Wójtowicz).**

#### - Température d'implantation :

Le dernier paramètre influençant la production de défauts lors de l'implantation est la température de la couche épitaxiée. Cet effet a été étudié dans le cas du thulium [Lorenz2003] ainsi que de l'erbium [Pipeleers2005a]. Ces études s'accordent à dire que l'augmentation de la température d'implantation réduit considérablement le nombre de défauts en raison d'une mobilité plus importante des paires de Frenkel ce qui rend leur recombinaison plus aisée. Bert Pipeleers a étudié ce phénomène de recuit dynamique et a démontré qu'une implantation à une température de 65°C est plus intéressante dans l'optique d'éliminer les défauts qu'une implantation à température ambiante suivie d'un recuit à 950°C. Il semble toutefois que les défauts créés lors d'une implantation à très haute température (550°C) soient également plus stables (la "guérison" de l'échantillon après un recuit à 1200°C est très peu prononcée [Alves2001b]).

#### d) Recuit thermique :

Malgré les précautions prises durant l'implantation dans le but d'empêcher la détérioration de la qualité cristalline de la couche, un recuit thermique est toujours nécessaire à l'activation de la luminescence des terres rares implantées. Différentes techniques de recuit sont utilisées, l'objectif étant d'obtenir la température la plus haute possible tout en évitant la désorption de l'azote, principale cause de décomposition de la couche. Cette évaporation de l'azote s'opère dès 900°C. Or, la valeur déterminée empiriquement pour le rétablissement de la structure cristalline est d'environ 2/3 de la température de fusion [Williams1998], ce qui dans le cas du nitrure de gallium implique une température d'au moins 1600°C (la température de fusion étant comprise entre 2500 et 2800°C suivant les auteurs<sup>1</sup>).

Différents procédés ont donc été mis en place pour contourner cette difficulté. Le recuit laser [Rhee2001] est une technique rapide et assez satisfaisante du point de vue de la réparation de la structure cristalline. Cependant ce procédé a été peu développé et reste très marginal. Par contre, le recuit d'échantillons implantés, sous atmosphère d'argon ou d'azote, est couramment utilisé avec succès et a permis d'atteindre des températures très élevées (1200°C pour une équipe de Lisbonne [Alves2001a]). La couverture de l'échantillon par une couche de GaN ("proximity cap") a également porté ses fruits, une adaptation de cette technique devrait cependant la supplanter. En effet, une nouvelle voie prometteuse a été ouverte récemment par la protection de la couche de nitrure de gallium par une couche de nitrure d'aluminium épitaxiées l'une sur l'autre avant implantation. Cette couche superficielle de nitrure d'aluminium de quelques nanomètres d'épaisseur remplit deux rôles. Elle empêche premièrement, durant l'implantation, la formation d'une couche amorphe à la surface du nitrure de gallium, puis, lors du recuit, elle évite la désorption de l'azote jusqu'à une température de 1300°C ([Lorenz2004b], [Wojtowicz2006]). Comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre III, cette température de recuit très élevée permet une activation très efficace des centres luminescents dans le cas de l'ion europium.

La Figure II-4 reprend schématiquement les différents paliers de température permettant la guérison des défauts induits par l'implantation ainsi que l'activation optique et électrique des espèces implantées.

---

<sup>1</sup> <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/index.html> accessible en ligne 28/09/07

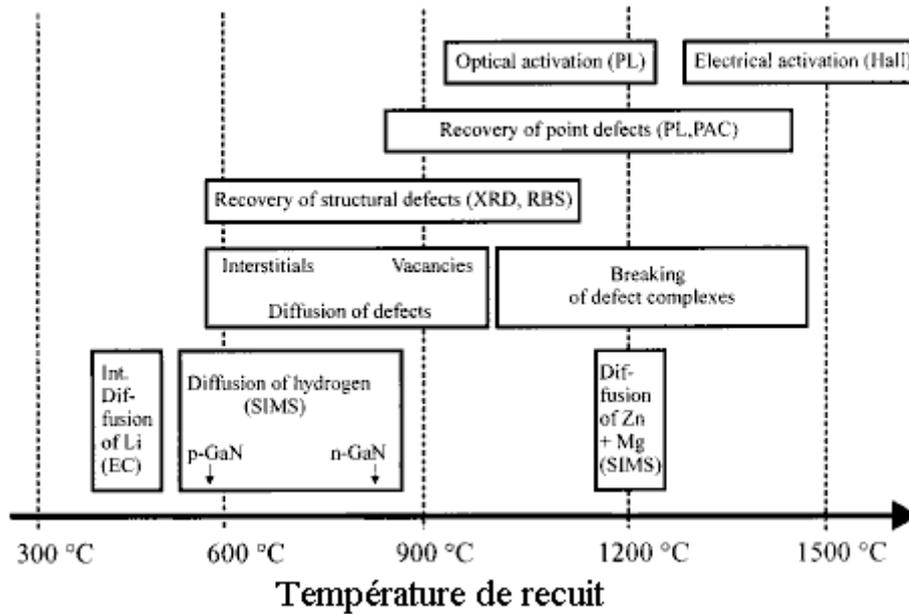


Figure II-4 : Différents processus apparaissant dans le GaN implanté en fonction de la température de recuit (tiré de [Ronning2001])

## B) Sites d'incorporation des terres rares dans le GaN :

Plusieurs techniques sont couramment utilisées pour déterminer la nature exacte du ou des sites locaux des ions de terre rare incorporés dans la matrice de GaN. Nous pouvons citer, par exemple, la spectroscopie d'absorption X (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure), la rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering) mais encore la canalisation de l'émission d'électrons (electron emission channelling). Au cours de ce paragraphe, nous ferons une description rapide des mécanismes et de la théorie mis en jeu dans le but d'obtenir les informations concernant l'environnement cristallin des ions dopants par ces techniques puis présenterons les résultats obtenus notamment par nos partenaires du projet européen RENIBEL.

### 1) Spectroscopie d'absorption X (EXAFS) :

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique qui permet par une mesure d'absorption de rayons X de déterminer l'environnement d'un ion donné dans une matrice cristalline. Elle nécessite l'utilisation d'une source accordable de rayons X provenant d'un synchrotron. L'effet photo-électrique est le mécanisme prépondérant de cette spectroscopie d'absorption des rayons X. Il correspond à l'excitation ou l'éjection des

électrons de cœur d'un atome en fonction de l'énergie du photon incident ainsi que de l'énergie de liaison de cet électron (qui est caractéristique d'un élément chimique donné)<sup>1</sup>.

Trois domaines peuvent alors être différenciés. Le premier correspond aux gammes d'énergie du photon incident permettant uniquement l'excitation des électrons vers les premières couches inoccupées de l'atome. Le deuxième domaine, appelé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), est situé autour de l'énergie d'ionisation des électrons pour laquelle l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique faible. Il s'étend de quelques électronvolts au-dessous du seuil jusqu'à 40-50 eV et permet l'étude de l'ordre de l'échantillon à moyenne distance. Enfin, le dernier domaine, dénommé EXAFS, se rapporte aux énergies permettant l'éjection de l'électron avec une forte énergie cinétique (supérieure à 50 eV et allant jusqu'à plusieurs milliers d'électronvolts). Pour cette gamme d'énergie, le spectre d'absorption recueilli permet de sonder l'environnement immédiat de l'atome absorbant.

Dans ce dernier domaine, l'onde associée à un électron éjecté de l'atome absorbant peut interférer avec l'onde réfléchi sur les atomes environnants. L'existence d'interférences constructives ou destructives est conditionnée par la différence de phase entre les ondes incidente et réfléchi et se traduit par des oscillations du coefficient d'absorption du matériau. Ces oscillations, isolées du signal d'absorption à l'aide de différents algorithmes, peuvent être transposées, dans l'espace des  $k$ , sous la forme d'une somme de sinusoides dont la fréquence est proportionnelle à la distance atome absorbant-atome réfléchissant et à la nature de ces atomes. La transformée de Fourier de ce signal reflète alors la distribution radiale des atomes environnants et permet l'obtention des distances interatomiques et du nombre de coordination de l'atome absorbant [Katchkanov2006].

De nombreux groupes ont mis à profit cette technique pour obtenir des informations sur la localisation des ions de terres rares dans les nitrures d'éléments III ([Citrin2000], [Citrin2001], [Wruck2001], [Bang2002], [Katchkanov2004], [Ofuchi2006]). Ces études ont été réalisées avec différentes terres rares (Er, Eu, Tb, Tm) et montrent toutes une incorporation de la terre rare en substitution du gallium indépendamment de la technique de dopage utilisée. Les résultats de Wruck *et al.* ([Wruck2001]) montrent cependant la possible précipitation de composés d' $\text{Er}_2\text{O}_3$  dans des échantillons implantés en raison de la diffusion d'atomes d'oxygène du substrat de saphir vers les lacunes d'azote lors du recuit. Ceci n'a toutefois pas été observé sur des échantillons dopés *in situ* en présence d'une forte

---

<sup>1</sup> site internet de l'European Synchrotron Research Facility accessible en ligne le 28/09/07  
[www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/Sub-Systems/XAS-Station/EXAFS/EXAFS.html/](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/Sub-Systems/XAS-Station/EXAFS/EXAFS.html/)

concentration en impuretés d'oxygène par l'équipe de Citrin [Citrin2000]. Dans des composés d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , l'euporium s'incorpore en substitution des éléments III (Ga ou Al) dans un site légèrement décalé par rapport au site substitutionnel pur (0.27Å) [Ofuchi2006]. De récents résultats obtenus par RBS viennent soutenir cette observation [Lorentz2007].

Bien que les ions terres rares semblent s'incorporer prioritairement en site substitutionnel du gallium, indifféremment du fait que le dopage s'effectue par implantation ou *in situ*, le taux de dopage joue un rôle très important dans la nature des ions présents dans l'environnement immédiat de ces ions terres rares. Katchkanov *et al.* ([Katchkanov2006]) ont en effet montré la formation d'agrégats d'ions thulium et erbium à mesure que la concentration en ions terres rares augmentait. Les seuils de dopage permettant l'observation de ces agrégats sont respectivement de 0.17 % et 1.2 % pour l'erbium et le thulium. Une telle différence semble toutefois surprenante au regard des propriétés similaires de ces deux ions en terme de taille notamment. Un exemple de mise en évidence par spectroscopie optique de la formation d'agrégats dans des échantillons de GaN implantés par l'ion thulium sera présenté en fin de chapitre et comparé aux résultats obtenus par EXAFS.

## 2) Rétrodiffusion Rutherford (RBS) :

La rétrodiffusion Rutherford (RBS) est une technique non destructive qui permet une analyse quantitative et qualitative des éléments composant un échantillon. Deux variantes de cette technique permettent d'accéder à la composition chimique de l'échantillon notamment la nature, la distribution en profondeur et le nombre d'éléments constitutifs du matériau (RBS en géométrie aléatoire) mais aussi au profil de désordre dans un cristal endommagé (RBS en géométrie de canalisation ou RBS/C).

Cette méthode d'analyse, basée sur la cinématique de la rétrodiffusion d'ions légers (particules  $\alpha$ ) lors du bombardement d'un matériau, consiste à mesurer le nombre et l'énergie des particules rétrodiffusées après interaction avec les atomes de la cible. En effet, la détermination de la masse d'un atome diffuseur de la cible ( $M_2$ ) est possible grâce à la connaissance de la masse ( $M_1$ ), de l'énergie ( $E_0$ ) ainsi que l'angle de rétrodiffusion ( $\theta$ ) de la particule incidente et à la mesure de l'énergie de la particule rétrodiffusée ( $E_1$ ) à l'aide de la formule suivante :

$$K(\theta) = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{M_1 \cdot \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2\theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{Équation II-2}$$

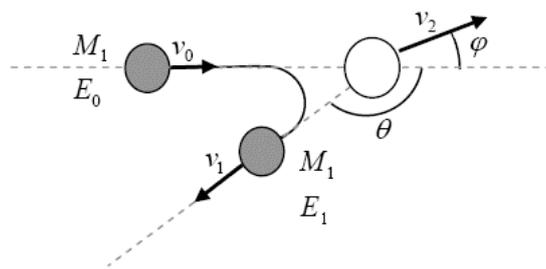


Figure II-5 : Schéma de la rétrodiffusion de particules  ${}^4\text{He}^+$ .

- **Technique de canalisation :**

La technique de canalisation est une variante de la RBS, elle nécessite l'emploi d'une cible monocristalline et consiste à envoyer le faisceau d'ions  ${}^4\text{He}^+$ , non plus incliné par rapport à un axe cristallographique donné, mais parallèle à celui-ci (nous retrouvons ici la même dénomination que celle utilisée concernant l'implantation).

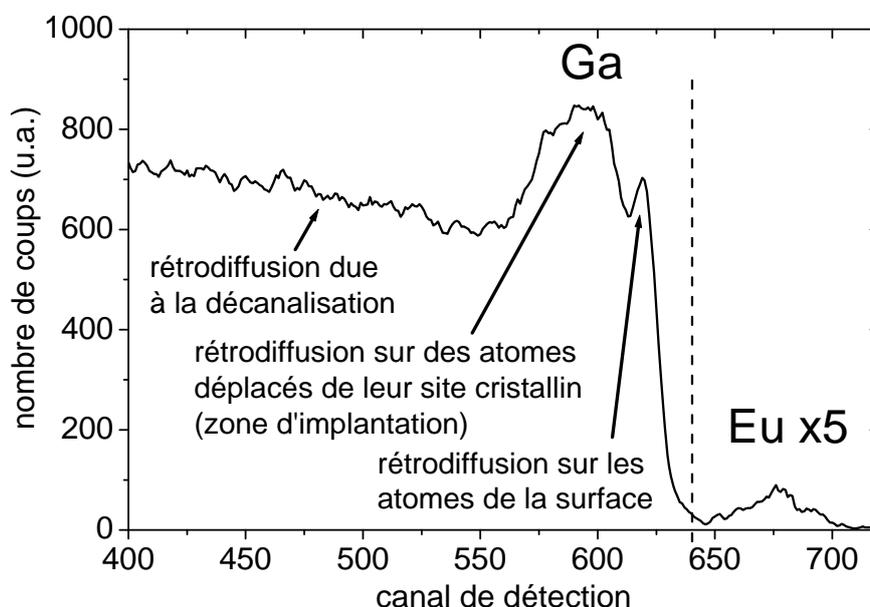


Figure II-6 : Courbe de rendement de rétrodiffusion Rutherford en canalisation pour un échantillon de GaN :Eu $^{3+}$  implanté à une énergie de 300 keV par une dose de  $1 \times 10^{15}$  ions.cm $^{-2}$  [K. Lorentz].

Dans ces conditions, si le cristal est parfait, la rétrodiffusion est alors considérablement réduite et n'est due qu'à deux effets. Le premier est la collision avec les premiers plans atomiques de l'échantillon et donne lieu à un pic de surface sur le spectre. Le second est lié aux vibrations thermiques des atomes de la cible qui entraînent une décanalisation de plus en plus importante des ions projectiles à mesure que ceux-ci s'enfoncent dans le matériau. Dans le cas où le cristal est endommagé, une troisième composante, provenant de la rétrodiffusion directe des particules  $\alpha$  sur les atomes de la cible déplacés de leur site cristallin, s'ajoute au spectre sous la forme d'un pic de rétrodiffusion

dont la hauteur à une profondeur donnée est proportionnelle à la quantité de défauts présents (Figure II-6). Une légère variation de l'angle d'incidence des projectiles autour de la direction de canalisation permet ainsi de sonder le site d'incorporation de différents ions et donc de comparer, par exemple, la substitution d'un ion par un autre. Le pic relatif aux ions de terre rare permet de déterminer le profil de dopage.

Ce dernier point a été mis à profit pour déterminer le site d'incorporation des terres rares dans plusieurs matrices à base de nitrures d'élément III et plus particulièrement le GaN ([Alves1999], [Lorentz2000], [Alves2002], [Bang2001], [Lorentz2003], [Wahl2003], [Pipeleers2005]) mais également le GaN nanoporeux ([Magalhaes2007]), l'AlN ([Peres2006]) ou encore les alliages d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ([Lorentz2007]).

#### - Terres rares en site substitutionnel :

Toutes ces études s'accordent à dire que le site majoritaire d'incorporation de la terre rare est **le site substitutionnel de l'élément III**, la fraction de terres rares insérée dans ce site variant selon les auteurs, mais étant toujours bien supérieure à 50 %. Ce résultat apparaît être indépendant de la technique de dopage utilisée (implantation ou dopage *in situ*). Cependant, certains auteurs observent un déplacement de la terre rare, d'environ 2 Å, le long de l'axe c notamment dans le cas de l'euporium ([Lorentz2007], [Monteiro2001b]) et de l'erbium ([Monteiro2001a]) et l'expliquent par l'apparition d'agrégats d'ions de terre rare ou par une interaction forte avec les défauts structuraux environnants. Différents facteurs influent, comme nous l'avons vu au cours du précédent paragraphe, sur la production de défauts ce qui affecte nécessairement la nature du site d'incorporation. C'est le cas notamment de la dose et de la géométrie d'implantation ([Pipeleers2005]) qui peuvent faire chuter la proportion d'erbium en site substitutionnel de 100 % à 30 % (et même 20 % dans le cas d'une implantation avec un angle d'incidence non nul) lorsque la dose implantée passe de  $2 \times 10^{14}$  Er.cm<sup>-2</sup> à une dose environ dix fois plus importante. Le recuit thermique qui est couramment utilisé pour guérir les défauts induits par l'implantation est également prépondérant pour l'incorporation des terres rares dans un site peu perturbé. Alves *et al.* ([Alves1999]) ont également montré que la co-implantation avec de l'oxygène pouvait stabiliser l'erbium sur le site substitutionnel du gallium après recuit. Enfin, le dernier paramètre que nous évoquerons ici est la taille du cation auquel la terre rare se substitue. En effet, il a été mis en évidence que la fraction d'ion euporium en site substitutionnel de l'élément III est dépendante de la composition de l'alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en raison de la différence de rayon ionique plus importante entre l'euporium et l'aluminium qu'entre l'euporium et le gallium

([Lorentz2007]). Nous venons donc de voir que les conditions d'obtention des échantillons pouvaient jouer sur le nombre de terres rares en site substitutionnel de l'élément III. Cependant, il faut garder à l'esprit que dans des conditions "standards" de fabrication, cette fraction est toujours très élevée comme le confirme le Tableau II-1.

Matériau	Taux de substitution	Conditions de fabrication	Méthode	Référence
GaN:Er <sup>3+</sup>	84%	MBE T <sub>Ga</sub> =915, T <sub>sub.</sub> =750, T <sub>Er</sub> =1100°C	RBS/C	[Lorentz2000]
GaN:Tb <sup>3+</sup>	80%	GSMBE NH <sub>4</sub> :0.003Pa, T <sub>Ga</sub> =950, T <sub>Tb</sub> =700°C	RBS/C	[Bang2001]
GaN:Er <sup>3+</sup>	90-100%	80 keV, 2 x 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =950°C	RBS/C	[Pipeleers2005b]
GaN:Pr <sup>3+</sup>	81%	150 keV, 7 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Wahl2003]
GaN:Ce <sup>3+</sup>	97%	150 keV, 7 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Wahl2003]
GaN:Eu <sup>3+</sup>	100%	150 keV, 7 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Wahl2003]
GaN:Dy <sup>3+</sup>	96%	150 keV, 7 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Wahl2003]
GaN:Er <sup>3+</sup>	78%	150 keV, 7 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Wahl2003]
GaN:Tm <sup>3+</sup>	83%	150 keV, 7 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Wahl2003]
GaN:Lu <sup>3+</sup>	82%	150 keV, 7 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Wahl2003]
GaN:Tm <sup>3+</sup>	>70%	150 keV, 5 x 10 <sup>14</sup> -5 x 10 <sup>15</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1000°C	RBS/C	[Lorenz2003]
GaN:Pr <sup>3+</sup>	>75%	60 keV, 1 x 10 <sup>13</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =0-900°C	EC	[Wahl2003]
GaN:Nd <sup>3+</sup>	>70%	60 keV, 1 x 10 <sup>13</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =0-900°C	EC	[Wahl2003]
GaN:Gd <sup>3+</sup>	>65%	60 keV, 1 x 10 <sup>13</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =0-900°C	EC	[Wahl2003]
GaN:Pr <sup>3+</sup>	60-70%	60 keV, 10 <sup>13</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =900°C	EC	[Wahl2000]
GaN:Er <sup>3+</sup>	>90%	60 keV, 10 <sup>13</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =900°C	EC	[DeVries2004]
AlGaN:Eu <sup>3+</sup>	>70%	Al:0-100%, 300 keV, 8 x 10 <sup>14</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =1100°C	RBS/C	[Lorenz2007]
InGaN:Er <sup>3+</sup>	15-33%	7% In, 60 keV, 10 <sup>13</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =900°C	EC	[Alves2003]
cBN:Ce <sup>3+</sup>	13%	60 keV, 10 <sup>13</sup> ion.cm <sup>-2</sup> , T <sub>recuit</sub> =900°C	EC	[Vetter2003]

**Tableau II-1 : Compilation non exhaustive de conditions de fabrication conduisant à l'incorporation de la terre rare en site substitutionnel en proportion majoritaire. (RBS/C : rétrodiffusion Rutherford en canalisation, EC : canalisation de l'émission d'électrons).**

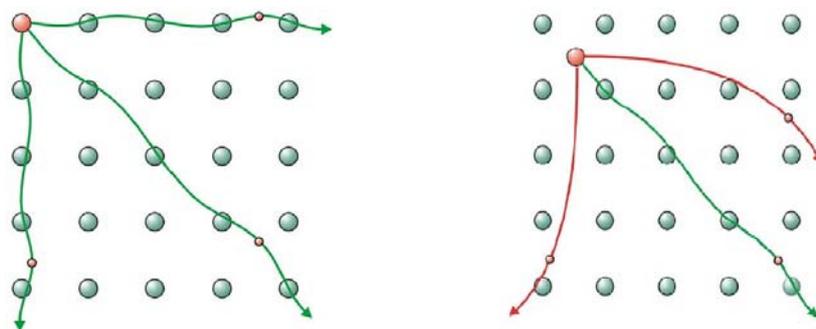
#### - Limitations de la rétrodiffusion Rutherford :

La rétrodiffusion de Rutherford a donc permis d'obtenir des informations très importantes concernant la localisation des terres rares dans le nitrure de gallium. Cependant, le principe même de la technique implique que celle-ci ne peut être utilisée qu'avec des échantillons implantés à des doses élevées (>10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup>). Ce type d'implantation ne va pas sans endommagement de la qualité cristalline de l'échantillon et peut donc entraîner une

analyse de sites d'incorporation "anormalement" perturbés. De plus, le résultat de l'analyse RBS concernant le site d'incorporation de la terre rare est obtenu notamment en comparant les courbes de rendement de rétrodiffusion pour différents ions (le gallium ou l'aluminium d'une part et l'ion de terre rare d'autre part dans notre cas) en fonction de l'angle entre le projectile incident et un axe cristallographique. L'obtention des mêmes courbes de rendement de rétrodiffusion pour tous les éléments III implique que ces éléments sont incorporés dans le même site, mais ne donne pas d'informations sur la nature intrinsèque du site. La distinction entre un site substitutionnel pur et un site substitutionnel perturbé, par la présence de défauts par exemple, n'est donc pas envisageable. Pour remédier à cet inconvénient, une autre technique basée sur l'étude d'échantillons implantés à faible dose est également utilisée, la canalisation de l'émission d'électrons.

### 3) Canalisation de l'émission d'électrons :

La canalisation de l'émission d'électrons (electron emission channelling, EC) est une technique qui consiste à détecter des particules  $\beta^-$  (électrons) provenant de la réaction de désintégration d'un élément radioactif introduit dans une matrice cristalline. L'étude du rendement d'émission de ces particules en fonction de l'angle d'émission par rapport aux axes cristallographiques permet, par comparaison avec des simulations, de remonter au site d'incorporation de l'atome à l'origine de l'émission. Les électrons émis ayant une énergie comprise entre quelques dizaines de kiloélectronvolts et plusieurs mégaélectronvolts, leur mouvement est de nature relativiste. Le parcours de ces électrons fait appel à des concepts de théorie quantique que nous ne détaillerons pas ([Hofsäss1984], [Vetter2003], [DeVries2006]). Nous pouvons tout de même rappeler d'une manière générale les conditions de propagation de ces électrons à l'intérieur d'un cristal.



**Figure II-7 : Schéma de l'influence de la position (interstitielle ou substitutionnelle) et du vecteur d'onde initiaux sur la canalisation de l'électron le long des rangées atomiques [A. Vantomme]**

La canalisation peut être décrite comme le guidage de l'électron le long de plans ou de rangées atomiques. Elle ne peut avoir lieu que si certaines conditions sont réunies. Premièrement, l'électron doit posséder un vecteur d'onde parallèle à un axe cristallographique. De plus, il est nécessaire qu'une force contraignant la particule à rester dans le canal existe (ceci est réalisé grâce à l'attraction électrostatique résultant de la charge positive des noyaux).

En fonction de la position et du vecteur d'onde initiaux de la particule, celle-ci va pouvoir être dirigée le long des axes ou des plans atomiques (Figure II-7). Un système de détection bidimensionnel va ensuite enregistrer le nombre d'émissions dans une direction donnée repérée par rapport à l'angle qu'elle fait avec un axe cristallographique. Ces figures en deux dimensions sont ensuite comparées à celles générées théoriquement pour différentes symétries de sites possibles, ce qui permet de déterminer le site de la terre rare à l'origine de l'émission. Cette technique très sensible autorise, à la différence de la rétrodiffusion Rutherford, l'analyse du site d'incorporation de la terre rare pour des doses d'implantation très faibles (de l'ordre de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>) ce qui permet de s'affranchir de la production éventuelle des défauts.

De nombreuses terres rares ont été étudiées (notamment Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Yb, Er) dans différents semi-conducteurs à base de nitrures (GaN, AlN, cBN, InGaN), ([Wahl2000], [Wahl2003], [Alves2003], [Vetter2003], [DeVries2004], [DeVries2006]). Ces études confirment que le site substitutionnel du gallium est le site principal d'incorporation des terres rares. Cependant, de grandes variations peuvent être observées concernant le pourcentage de substitution du gallium en fonction de la dose d'ions de terre rare utilisée. En effet, alors que le pourcentage de terre rare remplaçant le gallium est supérieur à 50 % dans le nitrure de gallium (pour le Pm) et peut monter jusqu'à 95 % pour l'erbium lorsque la dose d'implantation est faible ( $\sim 1 \times 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>), l'implantation à forte dose ( $5.2 \times 10^{14}$  Er.cm<sup>-2</sup>) engendre une incorporation de seulement 40 % des ions Er à la place du gallium. Le pourcentage d'incorporation des ions erbium en site substitutionnel est également assez faible (15-33%) dans un alliage d'InGaN contenant 7% d'In ([Alves2003]).

Le site d'incorporation n'est cependant pas exactement le site substitutionnel pur. En effet, ces études concordent à dire que la terre rare est déplacée de 0.13 à 0.24 Å dans le nitrure de gallium de même que l'ytterbium dans le nitrure d'aluminium (0.24 Å). Une différence notable concernant l'influence du recuit est cependant à noter entre ces deux semi-conducteurs : la température de recuit n'a aucun effet sur la proportion d'ions en substitution dans le GaN au contraire de l'AlN où le pourcentage passe de 69 à 78 % après un recuit à 1000°C. L'écart à la position idéale de substitution peut également varier avec la température

de recuit, passant par exemple de 0.24 à 0.18 Å entre 25 et 900°C dans le cas du Pm. Le changement de position de l'ion terre rare au cours du recuit peut être expliqué par la guérison de défauts qui semblent être inhérents à l'incorporation de la terre rare dans le semi-conducteur et responsables du décalage initial de la terre rare.

Le cas du nitrure de bore cubique est plus complexe. L'étude d'U. Vetter [Vetter2003] sur un échantillon implanté avec du cérium (60 keV avec une faible dose d'implantation de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>) semble, en effet, indiquer que l'incorporation a lieu majoritairement de façon désordonnée (sur des sites interstitiels de très basse symétrie), 15 % seulement des ions cérium se retrouvant sur des sites de haute symétrie à savoir le site substitutionnel du bore et le site tétraédrique. Ce résultat peut sans doute être expliqué par le rayon ionique du bore qui est encore plus réduit que celui de l'aluminium ou du gallium.

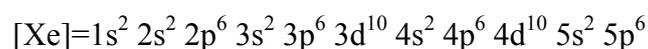
Toutes ces études montrent donc l'incorporation majoritaire des terres rares en substitution de l'élément III. La symétrie du site perturbée ou non par la présence de défauts est très importante comme nous allons le voir dans les prochains paragraphes car elle conditionne les propriétés optiques de la terre rare.

## C) Luminescence des terres rares :

Les différentes techniques de dopage ont donc été optimisées afin de permettre l'obtention de couches de nitrure de gallium dopées par diverses terres rares présentant une quantité minimale de défauts cristallins ainsi qu'une luminescence optimale. Pour comprendre l'origine de cette luminescence, nous allons nous intéresser dans ce paragraphe aux propriétés électroniques des terres rares.

### 1) Propriétés électroniques des terres rares :

Lorsqu'ils sont utilisés comme ions dopants, les ions de terre rare (Chapitre I-B-1) peuvent se présenter sous une forme divalente. Cependant, la valence habituelle de ces éléments est +3 (TR<sup>3+</sup>), ainsi sont-ils caractérisés par la structure électronique du xénon (Xe, Z=54) :



et par une couche partiellement remplie : la couche 4f. Dans cette configuration, les électrons des couches 5d et 6s (pour le La) ou 6s et un électron de la couche 4f (pour les autres terres

rare) ont disparu. Les propriétés optiques remarquables de ces ions  $TR^{3+}$  proviennent du fait que l'extension radiale des fonctions d'onde des électrons de la couche 4f est plus faible que celle des couches 5s et 5p. En effet, la couche optiquement active 4f, écrantée par les couches complètes 5s et 5p, a très peu d'interaction avec le champ cristallin et les niveaux d'énergie des électrons de cette couche sont donc très proches de ceux de l'ion libre. De plus, cette action réduite du champ cristallin a pour conséquence de diminuer le couplage entre les électrons 4f et les modes de vibrations propres du réseau cristallin (phonons). Ce couplage faible peut être représenté schématiquement par des courbes parallèles (ou du moins très peu décalées) dans un diagramme de configuration. Nous pouvons alors comprendre que les transitions électroniques entre deux niveaux énergétiques (deux paraboles dans le diagramme) seront très peu élargies à température ambiante et présenteront une extinction thermique pratiquement inexistante.

En raison du couplage faible avec la matrice, la détermination des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des électrons 4f des ions  $TR^{3+}$  se fera en deux étapes : l'équation de Schrödinger sera tout d'abord résolue en prenant en compte l'hamiltonien de l'ion libre puis, dans un deuxième temps, nous traiterons la perturbation due au champ cristallin.

## 2) Hamiltonien de l'ion terre rare dans le vide :

Les niveaux d'énergie possibles de l'ion isolé (ou libre) sont dus aux interactions entre les N électrons de la couche 4f entre eux d'une part et avec le noyau et les électrons des couches complètes d'autre part (Figure II-1). L'équation de Schrödinger à résoudre prend alors la forme suivante :

$$H_{\text{libre}} \cdot \psi = E \cdot \psi \quad \text{Équation II-3}$$

$$H_{\text{libre}} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2 \cdot m} - \sum_{i=1}^N \frac{Z \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{Équation II-4}$$

où  $\frac{\vec{p}_i^2}{2 \cdot m}$  est l'opérateur énergie cinétique du  $i^{\text{ème}}$  électron (de masse m et de charge -e)

$-\frac{Z \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_i}$  est l'opérateur attraction coulombienne entre le  $i^{\text{ème}}$  électron et le noyau

$\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}}$  est l'opérateur de répulsion coulombienne entre le  $i^{\text{ème}}$  et le  $j^{\text{ème}}$  électron

$\xi(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  est l'opérateur spin-orbite du  $i^{\text{ème}}$  électron ( $l_i$  est le moment cinétique orbital et  $s_i$  le moment cinétique de spin).

Pour éviter les difficultés de calcul liées au terme en  $1/r_{ij}$ , l'approximation dite du champ central est utilisée en introduisant l'opérateur énergie potentielle  $U(r_i)$  du  $i^{\text{ème}}$  électron. Cette approximation revient à considérer que les deux premiers termes sont de symétrie sphérique. Chaque électron est alors soumis à un potentiel central moyen composé de la superposition de l'action du noyau et des potentiels coulombiens des autres électrons (des couches complètes et incomplètes) moyennés sphériquement. L'hamiltonien précédent se met alors sous la forme d'une somme de trois termes :

$$H_{\text{libre}} = H_{\text{champ central}} + H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}} \quad \text{Équation II-5}$$

$$H_{\text{champ central}} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2 \cdot m} + U(r_i) \right) \quad \text{Équation II-6}$$

$$H_{\text{correctif}} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{Z \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad \text{Équation II-7}$$

$$H_{\text{spin-orbite}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{Équation II-8}$$

Lorsque  $H_{\text{champ central}} \gg H_{\text{correctif}} \gg H_{\text{spin-orbite}}$ , la première étape consiste à trouver la solution de l'équation de Schrödinger faisant intervenir uniquement  $H_{\text{champ central}}$ . Les fonctions d'onde propres associées à cet hamiltonien peuvent se mettre sous la forme d'un déterminant de Slater. Les solutions qui peuvent être trouvées par la technique variationnelle de Hartree-Fock sont caractérisées par les nombres quantiques  $n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$  ( $n=4$  est le nombre quantique principal qui précise la couche à laquelle appartient l'électron,  $l=3$  est le nombre quantique secondaire qui définit la forme de l'orbitale,  $m_l$  est le nombre quantique magnétique et  $m_s$  est le nombre quantique de spin). La dégénérescence de la configuration  $4f^N$  est égale à  $C_{14}^N$  soit  $\frac{14!}{N! \cdot (14-N)!}$ .

Lorsque dans un deuxième temps l'hamiltonien  $H_{\text{correctif}}$  est pris en compte, de nouveaux nombres quantiques ( $L, S, M_L, M_S$  où  $S$  représente le spin total de l'ion et  $L$  le moment angulaire orbital total) viennent caractériser les fonctions d'onde propres de ce nouvel hamiltonien. La dégénérescence de la configuration  $4f^N$  est alors partiellement levée et les termes  $^{2S+1}L$  (dégénérés  $(2S+1)(2L+1)$  fois) apparaissent.

La dernière étape consiste à incorporer l'hamiltonien spin-orbite  $H_{\text{spin-orbite}}$ . Les fonctions d'onde propre de cet ultime hamiltonien sont alors décrites par les nombres quantiques  $L, S, M, M_J$ . Ce couplage (dans l'approximation de Russel-Saunders ou "couplage LS pur") a pour effet de lever la dégénérescence des termes  $^{2S+1}L$  en niveaux de structures fines (multiplets)  $\alpha^{2S+1}L_J$ . ( $\alpha$  représente les autres nombres quantiques nécessaires pour faire la discrimination entre les différents termes de la configuration ayant les mêmes  $S$  et  $L$ ). La dégénérescence de chaque multiplet est alors de  $2J+1$ .

Dans le cas des éléments lourds comme les terres rares, cette séquence de prise en compte des différents hamiltoniens n'est pas valable car pour ces ions  $H_{\text{correctif}} \approx H_{\text{spin-orbite}}$  (couplage intermédiaire). Les hamiltoniens  $H_{\text{correctif}}$  et  $H_{\text{spin-orbite}}$  sont alors traités simultanément. Les états propres de l'équation de Schrödinger sont recherchés comme étant une combinaison linéaire des états de Russel-Saunders (ceci s'explique par le fait que l'écart en énergie entre deux termes dû à l'effet de  $H_{\text{correctif}}$  est supérieur à celui engendré par la prise en compte de  $H_{\text{spin-orbite}}$ . La décomposition des fonctions d'onde propres de cet hamiltonien sur la base des états propres en couplage LS pur est donc adaptée). Les fonctions d'onde propres ont alors la forme suivante :

$$|4f^N \alpha [LS] J\rangle = \sum_{\alpha', L', S'} C(\alpha' L' S') \cdot |4f^N \alpha' L' S' J\rangle \quad \text{Équation II-9}$$

Les coefficients  $C(\alpha' L' S')$  sont obtenus par diagonalisation de la matrice  $H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}}$  et par ajustement des niveaux d'énergie calculés avec ceux mesurés expérimentalement.

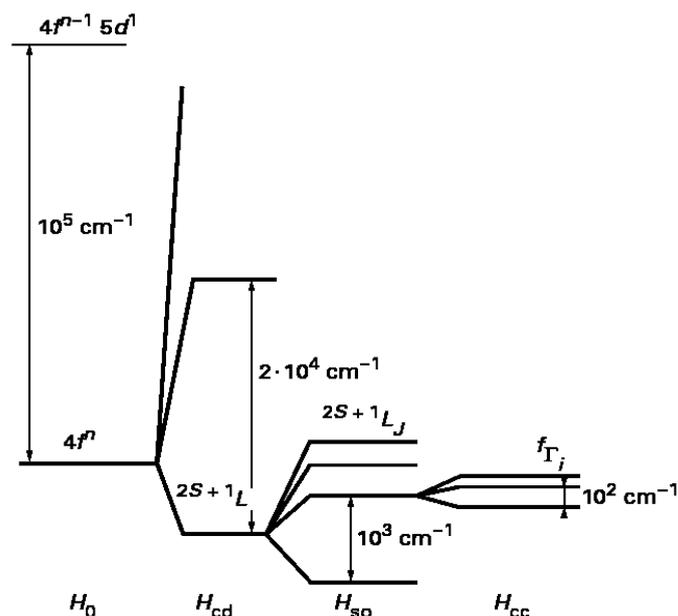


Figure II-8 : Séquence des interactions conduisant à un niveau d'énergie de l'ion  $TR^{3+}$  dans un cristal (tiré de [Auzel1998]).

### 3) Niveaux d'énergie en présence d'un champ cristallin :

Lorsque l'ion terre rare est introduit dans une matrice hôte, la symétrie sphérique du vide est brisée au profit de la symétrie particulière du site d'incorporation de la terre rare. Le champ électrique, formé par les différents ligands autour de la terre rare, conduit à l'hamiltonien additionnel noté  $H_{\text{champ cristallin}}$  qui va alors permettre une nouvelle étape dans la levée de dégénérescence de la configuration  $4f^N$  en éclatant les différents multiplets en sous-niveaux Stark (Figure II-8).

Cette levée de dégénérescence peut être totale ( $2J+1$  sous-niveaux Stark) si la symétrie est basse et si  $J$  est entier (si  $J$  est demi-entier, l'insensibilité du spin au champ électrique et l'existence d'un spin non apparié ne permet qu'une levée de dégénérescence en  $(2J+1)/2$  niveaux. Un champ magnétique est, dans ce cas, nécessaire pour lever totalement la dégénérescence).

Du fait de l'écrantage de la couche  $4f$  par les couches externes  $5s$  et  $5p$  dont nous avons parlé dans le premier paragraphe, l'action de l'hamiltonien de champ cristallin  $H_{\text{champ cristallin}}$  est faible et va être traité comme une perturbation de faible intensité. Dans le modèle des charges ponctuelles (modèle qui suppose que chaque ion voisin peut être assimilé à une charge ponctuelle), cet hamiltonien peut s'écrire de la façon suivante :

$$H_{\text{champ cristallin}} = \sum_i \sum_l \frac{Z_l \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \left\| \vec{r}_l - \vec{r}_i \right\|} \quad \text{Équation II-10}$$

Cet hamiltonien peut également se développer sur la base des harmoniques sphériques  $Y_q^k(\theta_i, \varphi_i)$  et s'exprimer en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel  $C^{(k)}$  :

$$H_{\text{champ cristallin}} = \sum_{k,q,i} B_q^k \cdot (C_q^{(k)})_i = \sum_{k,q,i} B_q^k \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot k + 1}} \cdot Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad \text{Équation II-11}$$

Les écarts en énergie entre sous-niveaux Stark sont alors donnés par le calcul de la matrice suivante :

$$\langle \alpha S L J M | H_{\text{champ cristallin}} | \alpha' S' L' J' M' \rangle \quad \text{Équation II-12}$$

Les éléments non nuls de cette matrice sont tels que  $0 \leq k \leq 6$  avec  $k$  pair. La connaissance des coefficients  $B_q^k$  permet donc de reconstituer les niveaux d'énergie des électrons  $4f$  dans la matrice hôte. Ces paramètres  $B_q^k$  sont généralement considérés comme des paramètres ajustables aux niveaux d'énergie trouvés expérimentalement grâce aux spectres d'absorption et d'émission.

#### 4) Transitions optiques entre niveaux de terres rares :

##### - Forces de transitions :

Une fois les niveaux et leurs énergies respectives obtenus, il reste à déterminer les probabilités de transition entre deux de ces niveaux. Les transitions optiques qui nous intéressent dans le cadre de cette étude ont lieu à l'intérieur de la couche 4f, et donc entre états de même parité. Or, ce type de transition est normalement interdit dans le cas de l'ion libre par la règle de sélection de Laporte ( $\Delta L \neq 0$ ). De nombreuses personnes ont travaillé à l'explication de ce phénomène. Van Vleck [VanVleck1937] découvrit tout d'abord que les transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f étaient de nature dipolaire électrique et pouvaient être attribuées à des interactions entre la terre rare placée dans un site non centro-symétrique et les ligands environnants. Judd [Judd1962] et Ofelt [Ofelt1962] proposèrent par la suite que, dans un site non centro-symétrique, les transitions dipolaires électriques pouvaient être autorisées du fait du mélange d'états de configurations électroniques de parités opposées, comme les configurations électroniques fondamentale et excitée  $4f^n$  et  $4f^{n-1}5d$ , mélange induit par les termes impairs du champ cristallin.

Le formalisme de Judd-Ofelt offre également une méthode de calcul des probabilités de transitions radiatives entre deux niveaux d'une terre rare. Cette force d'oscillateur entre deux niveaux J et J' peut s'écrire sous la forme suivante :

$$f = \frac{1}{\chi} \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} T_{\lambda} \cdot \nu \cdot \left\langle f^N [S L] J \parallel U^{\lambda} \parallel f^N [S' L'] J' \right\rangle^2 \quad \text{Équation II-13}$$

où  $\chi = \frac{(n^2 + 2)^2}{9 \cdot n}$  est le facteur de correction du champ électrique local,  $T_{\lambda}$  est le paramètre de Judd contenant J et les termes impairs du champ cristallin,  $\nu$  est la fréquence de la transition. Les éléments de matrice réduits  $\langle \parallel U^{\lambda} \parallel \rangle$  différant faiblement d'une matrice à l'autre, leurs valeurs sont souvent prises égales à celles obtenues par Carnall dans  $\text{LaF}_3$  [Carnall1978]. Ils peuvent également être calculés à l'aide des fonctions d'onde de l'ion libre (Equation II-9). La valeur du paramètre de Judd  $T_{\lambda}$  peut être établie par comparaison avec les mesures de forces d'oscillateur réalisées à l'aide des spectres d'absorption. Le paramètre  $\Omega_{\lambda}$  est généralement utilisé pour remplacer  $T_{\lambda}$ .

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3 \cdot h \cdot (2 \cdot J + 1)}{(8 \cdot \pi)^2 \cdot m \cdot \chi} T_{\lambda} \quad \text{Équation II-14}$$

De plus amples informations sur la séquence des interactions et sur les calculs permettant l'obtention des niveaux d'énergie de la terre rare dans une matrice cristalline ainsi que les forces de transitions entre ces niveaux peuvent être trouvées dans les références suivantes [Auzel1998], [Henderson1989], [Kaminskii1981], [Liu2005].

- **Règles de sélection :**

Dans le paragraphe précédent, nous avons proposé une méthode permettant de calculer les forces de transition entre deux multiplets  $^{2S+1}L_J$  provenant de la même configuration et donc normalement interdites par les règles de sélection de Laporte ( $\Delta L \neq 0$ ). Certaines transitions entre multiplets de type dipolaires électriques sont rendues permises lorsque l'ion de terre rare est inséré dans un site non centro-symétrique du fait du mélange d'états de configurations (5d et 4f par exemple) de parités opposées induit par les termes impairs du champ cristallin.

Ces transitions de type dipolaire électrique ou magnétique entre multiplets obéissent toutefois à certaines règles de sélection énoncées dans le Tableau II-2 :

dipolaire électrique	dipolaire magnétique
$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = 0$
$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$\Delta L \leq 6$	$\Delta L = \pm 1$
$\Delta J \leq 6$ avec $\Delta J$ pair si $J=0$ , $J=0 \rightarrow J'=0$ interdites	$\Delta J \leq 1$

Tableau II-2 : règles de sélection pour les transitions entre multiplets

- **Levée de dégénérescence des multiplets  $^{2S+1}L_J$  :**

L'insertion de l'ion de terre rare dans une matrice cristalline aboutit à l'éclatement des états dégénérés  $^{2S+1}L_J$  de l'ion libre en sous-niveaux Stark. Cette levée de dégénérescence est toutefois conditionnée par la symétrie ponctuelle du site d'incorporation de l'ion de terre rare. Elle a été compilée par Kaminskii ([Kaminskii1981]) et est reprise dans le Tableau II-3.

Nous pouvons remarquer à l'aide de ce tableau que la levée de dégénérescence n'est totale ( $2J+1$  sous-niveaux Stark) qu'en cas d'incorporation dans un site de basse symétrie et si  $J$  est entier.

symétrie locale	groupes locaux	nombre de sous-niveaux Stark								
		J=0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1=1	3	5	7	9	11	13	15	17
cubique	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	1	2	3	4	4	6	6	7
hexagonale	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
trigonale	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
tétraгонаle	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
orthorhombique	$D_{2h}, C_{2v}, D_2$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
monoclinique	$C_{2h}, C_s, C_2$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
triclinique	$C_i, C_1$	1	3	5	7	9	11	13	15	17

symétrie locale	groupes locaux	nombre de sous-niveaux Stark								
		J=1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J+1=2	4	6	8	10	12	14	16	18
cubique	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	1	2	3	3	4	5	5	6
symétries plus basses		1	2	3	4	5	6	7	8	9

**Tableau II-3 : Levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares insérées dans un site de symétrie donnée.**

Les différentes études évoquées au cours des précédents paragraphes (rétrodiffusion Rutherford, canalisation de l'émission d'électrons et spectroscopie d'absorption X) faisaient toutes état d'une incorporation majoritaire des ions de terre rare en substitution du gallium. Dans le cas des semi-conducteurs à base de nitrures (synthétisés en phase hexagonale), la symétrie locale du site substitutionnel de l'élément III (Ga, In, Al) est  $C_{3v}$ . Les états propres caractérisant chaque sous-niveau Stark vont alors se transformer selon l'une des représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$  ( $\Gamma_1, \Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  en notation de Bethe).

Nous avons rappelé au début de ce paragraphe les règles de sélection s'appliquant aux transitions entre multiplets. Les transitions entre sous-niveaux Stark de deux multiplets distincts sont également soumises à des règles de sélection spécifiques.

Dans le nitrure de gallium hexagonal (comme dans tous les cristaux uniaxes), les composantes des champs électrique et magnétique se transforment suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie  $C_{3v}$  imposant ainsi certaines contraintes supplémentaires aux règles de sélection pour les transitions dipolaires électrique ou magnétique entre deux

sous-niveaux Stark en fonction de l'état de polarisation du faisceau de lumière mais aussi de sa direction par rapport à l'axe optique du matériau (noté  $c$  et pris selon l'axe  $z$ ).

En particulier la composante suivant  $z$  du champ électrique  $\vec{E}$  (champ magnétique  $\vec{B}$ ) se transforme selon  $\Gamma_1$  ( $\Gamma_2$ ) alors que les composantes suivant  $x$  et  $y$  se transforment selon  $\Gamma_3$  ( $\Gamma_3$ ). Pour qu'une transition particulière soit permise, il faut alors que le produit de Kronecker de la représentation de l'état initial et de la représentation de la composante appropriée de  $\vec{E}$  ou  $\vec{B}$  contiennent la représentation irréductible de l'état final. Dans le cas contraire, la transition est interdite. Ainsi, en fonction de la polarisation de la lumière incidente, seules certaines raies d'absorption seront visibles. De même, le spectre d'émission changera si un polariseur sélectionne la polarisation des photons émis par l'échantillon.

Une transition dipolaire électrique sera notée  $\sigma$  ( $\pi$ ) si le champ électrique  $\vec{E}$  est perpendiculaire (parallèle) à l'axe optique. Concernant les transitions dipolaires magnétiques, elles seront étiquetées  $\sigma$  ( $\pi$ ) si le champ magnétique  $\vec{B}$  est parallèle (perpendiculaire) à l'axe optique. La prise en compte de ces éléments permet de dresser la liste exhaustive des transitions observables suivant le caractère dipolaire électrique ou magnétique de cette transition (Tableau II-4).

Dipolaires électriques		niveau d'arrivée		
		$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$
niveau de départ	$\Gamma_1$	$\pi$	–	$\sigma$
	$\Gamma_2$	–	$\pi$	$\sigma$
	$\Gamma_3$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma, \pi$

Dipolaires magnétiques		niveau d'arrivée		
		$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$
niveau de départ	$\Gamma_1$	–	$\sigma$	$\pi$
	$\Gamma_2$	$\sigma$	–	$\pi$
	$\Gamma_3$	$\pi$	$\pi$	$\sigma, \pi$

**Tableau II-4 : règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques pour un ion placé dans un site de symétrie  $C_{3v}$ .**

Nous allons dorénavant étudier la luminescence des ions de terre rare incorporés dans le nitrure de gallium. Nous nous sommes focalisés sur trois ions: l' $\text{Eu}^{3+}$ , l' $\text{Er}^{3+}$  et le  $\text{Tm}^{3+}$ . Leur combinaison permet d'envisager la réalisation de dispositifs électroluminescents pour l'affichage [Steckl2002] et de lasers visibles ([Park2005], [Park2006]). En effet, ces ions possèdent chacun une transition dans le domaine visible (rouge pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , vert pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et bleu pour l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ ). Les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  possèdent également des transitions intenses dans le domaine infrarouge. La Figure II-9 présente le diagramme énergétique des premiers multiplets de ces trois ions de terre rare ainsi que les transitions qui nous ont particulièrement intéressés.

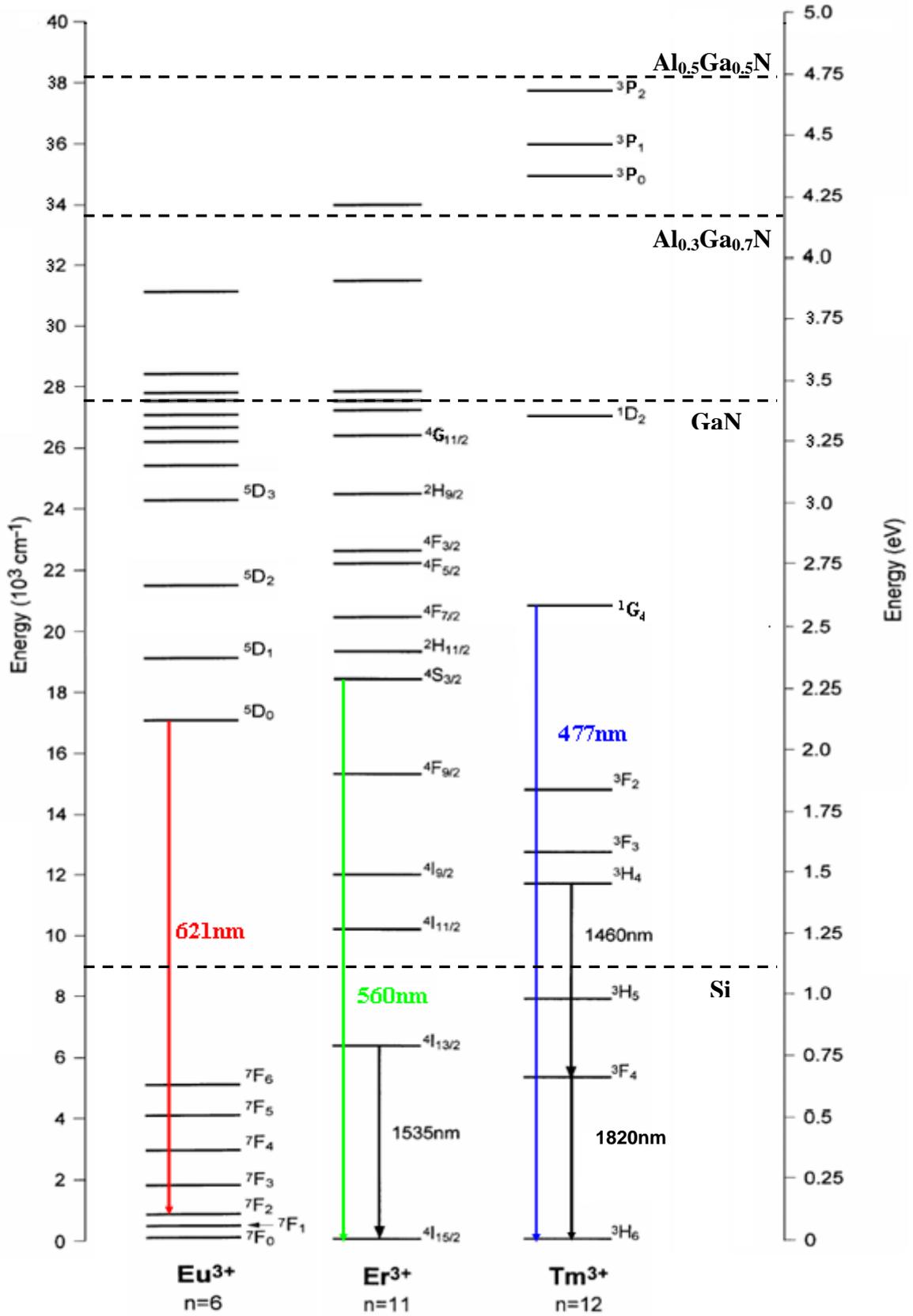


Figure II-9 : Premiers niveaux d'énergie de certains ions de terres rares trivalents

## D) Activation de la luminescence des terres rares :

### 1) Mécanismes d'excitation des terres rares dans GaN :

Nous avons vu, précédemment, la séquence d'interactions régissant l'apparition des sous-niveaux Stark lors de l'insertion d'une terre rare dans une matrice cristalline. L'utilisation d'une source optique adaptée peut permettre l'excitation d'un électron de la couche 4f du multiplet fondamental vers un état excité lorsque l'énergie des photons incidents est égale à l'écart en énergie entre deux sous-niveaux Stark. Le terme d'**excitation résonante** est généralement utilisé pour désigner ce type de transition (Figure II-10).

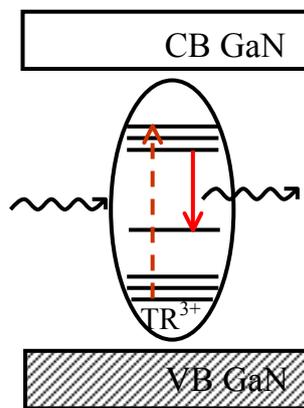


Figure II-10 : Schéma du processus d'excitation résonante de la luminescence d'une terre rare.

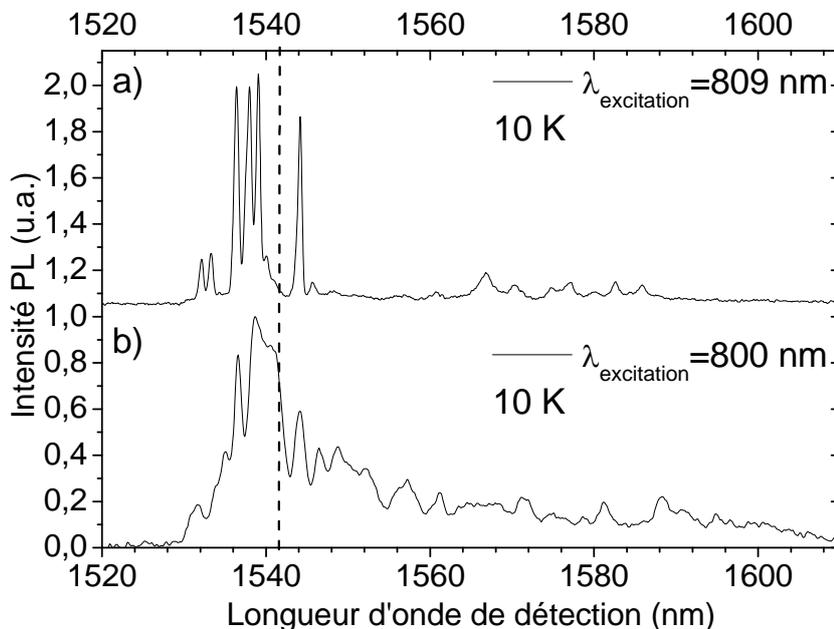


Figure II-11 : Spectres de PL, à 10K, autour de 1.5 $\mu$ m pour deux longueurs d'onde d'excitation pour un échantillon de GaN :Er<sup>3+</sup>.

Dans le cas du nitrure de gallium implanté avec l'ion erbium, un faisceau laser de longueur d'onde égale à 809 nm permet d'observer la transition d'un électron du multiplet

$^4I_{15/2}$  vers le multiplet  $^4I_{9/2}$  (Figure II-9). La désexcitation non-radiative de cet électron vers le multiplet  $^4I_{13/2}$  est suivie d'un retour vers le niveau fondamental accompagné d'une émission lumineuse dont la longueur d'onde se situe autour de 1,5  $\mu\text{m}$ . Le signal de photoluminescence (PL) alors détecté est présenté sur la Figure II-11a).

De fines raies peuvent être observées sur ce spectre, chacune de celles-ci correspond à une transition entre deux sous-niveaux Stark des multiplets  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{15/2}$ . La très faible largeur spectrale de ces pics (0.3 nm) indique que l'environnement de ces ions, excités de façon résonante, est très peu perturbé.

Lorsque la longueur d'onde d'excitation du laser change, et ce même sur une gamme étendue de longueurs d'onde, l'excitation des ions erbium est toujours possible. Il s'agit alors d'une **excitation non-résonante** comme par exemple pour une longueur d'onde d'excitation de 800 nm (Figure II-11b)). Nous pouvons toutefois remarquer que le spectre de PL des ions erbium, enregistré dans ces conditions, est beaucoup plus large que précédemment, indiquant que ces ions sont incorporés dans un environnement cristallin plus perturbé. Cet élargissement inhomogène résulte de la multiplicité des environnements cristallins associés à chacun des ions  $\text{Er}^{3+}$  excités de façon indirecte.

Il est important de noter que ces deux spectres ont été normalisés, l'intensité brute de PL détectée suite à une excitation non-résonante à 800 nm est en fait beaucoup plus faible que lorsque l'excitation a lieu de façon résonante à 809 nm.

Les différences entre les spectres obtenus de façon résonante et non-résonante montrent qu'un type de site spécifique est associé à chaque type d'excitation. Le **site majoritaire** est celui obtenu **de façon résonante**, il paraît légitime de désigner ce site d'incorporation comme étant celui des **ions erbium isolés** (c'est-à-dire ne possédant pas de piège dans leur environnement immédiat) car il est impossible d'exciter ces ions de façon non-résonante.

L'excitation non-résonante des ions erbium sur une large gamme spectrale fait appel à un mécanisme relativement complexe. Ce type d'excitation a déjà été observé par de nombreux auteurs ([Kim1997a], [Thaik1997], [Braud2003]) et fait intervenir un ou plusieurs niveaux pièges à l'intérieur de la bande interdite. L'origine de ces pièges est méconnue, ceux-ci pouvant être intrinsèques au semi-conducteur (défauts locaux ou étendus) ou résulter de l'incorporation de la terre rare elle-même. D'une manière générale, nous supposons que ces terres rares, excitables **de façon non-résonante**, sont couplées à des pièges **au sein de complexes "terre rare-piège"**.

Le mécanisme couramment adopté pour décrire l'excitation non-résonante a été proposé par Takahei à la fin des années 80 [Takahei1989]. Dans ce modèle l'excitation de la terre rare s'opère par l'intermédiaire d'un transfert d'énergie non radiatif entre un exciton lié à un piège à l'intérieur de la bande interdite et la terre rare. Ce processus comporte plusieurs étapes. L'excitation optique de l'échantillon par un faisceau laser va tout d'abord promouvoir un électron de la bande de valence vers un piège de type accepteur à l'intérieur de la bande interdite. La formation d'un exciton lié sur ce piège s'opère ensuite par attraction coulombienne entre l'électron piégé et un trou libre de la bande de valence. Enfin, le transfert d'énergie vers la terre rare résultant de la recombinaison non radiative de cette paire électron-trou peut permettre l'excitation d'un électron du niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  de l'erbium vers un multiplet excité de ce même ion (Figure II-12).

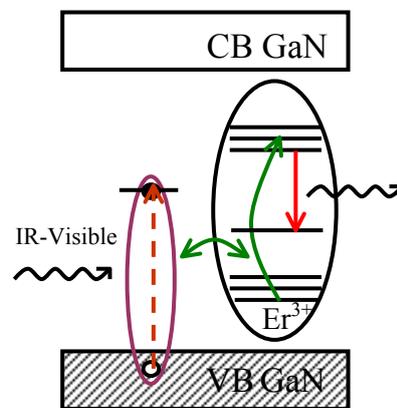


Figure II-12 : Schéma du processus d'excitation non-résonante de la luminescence de la terre rare.

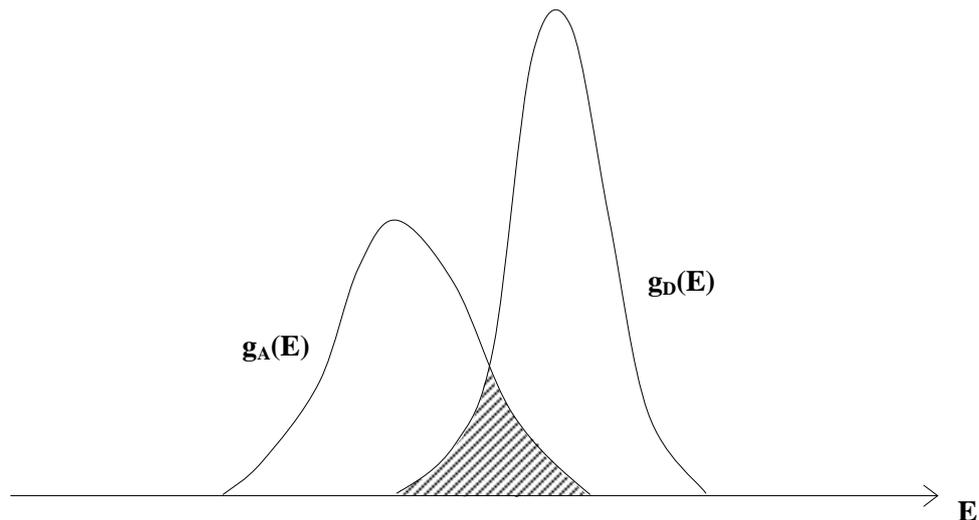
Le transfert d'énergie entre l'exciton et la terre rare peut s'apparenter à une interaction multipolaire. Le taux de transfert à l'échelle microscopique entre un donneur (également appelé sensibilisateur, l'exciton dans notre cas) et un accepteur (ou activateur, la terre rare) est alors donné, dans le cas d'une interaction de type dipôle-dipôle, par la relation suivante :

$$W_{\text{transfert}} \text{ (s}^{-1}\text{)} = \frac{C_{\text{D-A}}}{r^6} \quad \text{Équation II-15}$$

où  $r$  représente la distance entre le donneur et l'accepteur et  $C_{\text{D-A}}$  est proportionnel à l'intégrale de recouvrement des spectres d'absorption de la terre rare et d'émission de l'exciton.

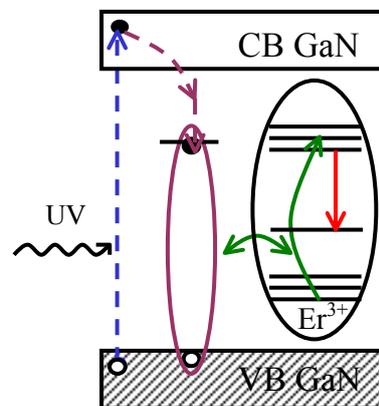
$$C_{\text{D-A}} \propto \int g_{\text{D}}(E) \cdot g_{\text{A}}(E) \cdot dE \quad \text{Équation II-16}$$

où  $g_{\text{D}}(E)$  et  $g_{\text{A}}(E)$  représentent, respectivement, les fonctions normalisées des spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur (Figure II-13).



**Figure II-13 : Illustration schématique du recouvrement spectral entre les spectres d'émission du donneur (exciton) et d'absorption de l'accepteur (ion terre rare)**

Une légère adaptation du modèle permet d'élargir ce mécanisme d'excitation non-résonante au cas où l'énergie des photons incidents est supérieure à celle de la bande interdite. Dans ce cas, un photon absorbé porte un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (absorption bande à bande). Cet électron libre peut être capturé par un piège pour ensuite, de la même manière que précédemment, former un exciton lié puis transférer son énergie à une terre rare présente dans son voisinage (Figure II-14).



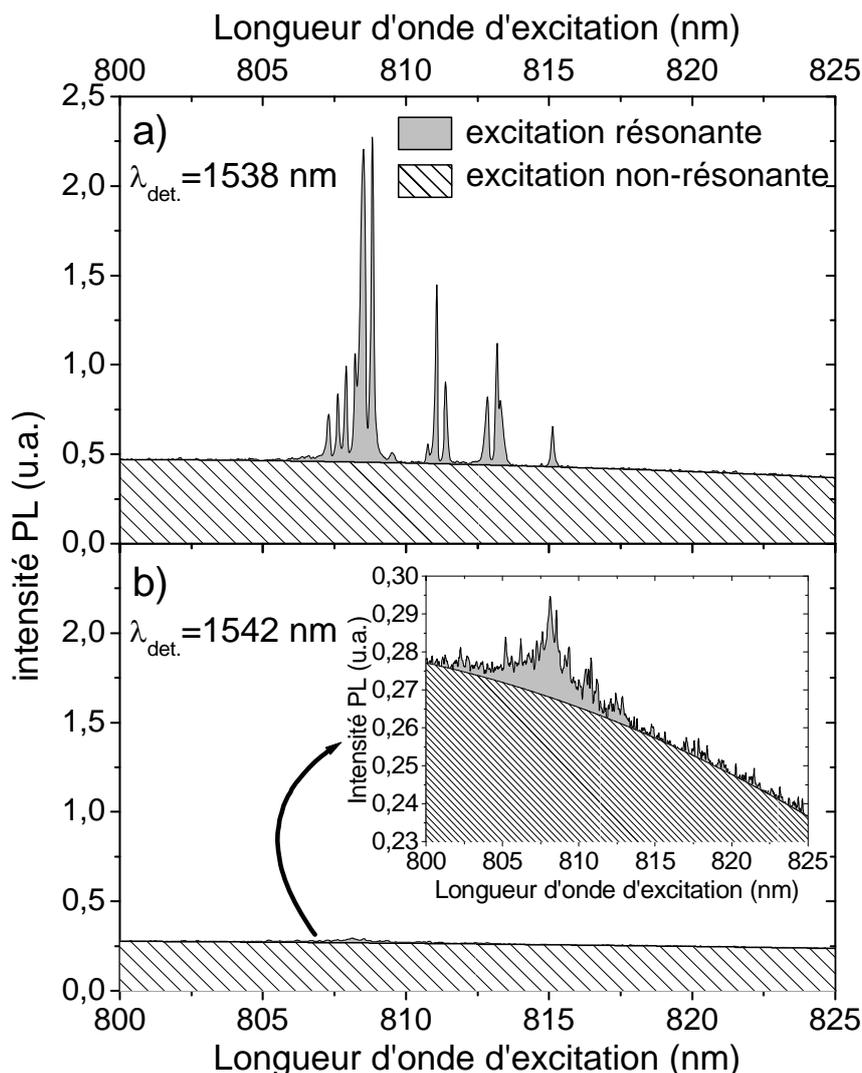
**Figure II-14 : Schéma du processus d'excitation non-résonante de la luminescence de la terre rare.**

## 2) Comparaison des complexes "terre rare-piège" avec les terres rares isolées:

### a) Mécanismes d'excitation de ces deux types de sites :

Des spectres d'excitation de la photoluminescence (PLE) enregistrés pour des longueurs d'onde d'émission bien précises permettent d'obtenir davantage d'informations sur, d'une part, les complexes "terre rare-piège" apparaissant lors d'une excitation non-résonante et d'autre part, les terres rares isolées majoritaires dans l'excitation résonante. Des spectres de PLE ont ainsi été enregistrés en utilisant une excitation accordable autour de 800 nm, grâce à un laser saphir : titane, pour deux longueurs d'onde de détection : 1538 nm et 1542 nm (Figure II-15). La première longueur d'onde (1538 nm) correspond au maximum d'intensité du spectre de PL des ions erbium isolés mais également de celui des ions erbium incorporés dans des complexes (Figure II-11). La deuxième (1542 nm) est représentée par un trait pointillé sur la Figure II-11b) et coïncide avec une longueur d'onde où seuls les complexes "Er-piège" émettent de la lumière. Les spectres de PLE détectés pour ces deux longueurs d'onde vont donc nous donner d'importantes informations sur les caractéristiques de ces deux types de sites d'incorporation des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

En effet, le spectre de PLE détecté à 1538 nm peut être décomposé en deux parties : la première (aire grisée sur la Figure II-15) consiste en une série de fines raies d'absorption correspondant chacune à une transition d'un électron d'un sous-niveau Stark du multiplet  $^4I_{15/2}$  vers un autre du multiplet  $^4I_{9/2}$ , le deuxième élément étant le fond (aire hachurée sur la Figure II-15). Ces deux composantes se rapportent respectivement aux deux mécanismes d'excitation résonnante et non-résonnante. Les pics représentent les transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f des ions erbium, le fond étant, quant à lui, une partie de la bande d'absorption très large des pièges associés aux ions erbium au sein des complexes précédemment cités. Cette hypothèse est vérifiée par l'enregistrement du spectre de PLE détecté à 1542 nm des ions erbium incorporés au sein de complexes (Figure II-15b)) qui ne présentent qu'un fond étendu.



**Figure II-15 : Spectres de PLE autour de 800nm pour des longueurs d'onde de détection de a) 1538 nm, b) 1542 nm (encart : agrandissement du spectre de PLE détecté à 1542 nm)**

Ce résultat peut paraître surprenant car ce spectre de PLE enregistré à 1542 nm devrait également posséder des raies fines caractéristiques de l'excitation résonnante des ions erbium présents dans les complexes. L'étude détaillée de ce spectre de PLE détecté à 1542 nm (encart de la Figure II-15b)) permet de nous apercevoir que ces raies sont effectivement présentes. Nous pouvons remarquer une fois de plus l'élargissement prononcé de ces pics. Ce constat, que nous avons déjà fait au sujet des spectres de PL, confirme l'idée que les ions erbium associés à un piège se situent dans un environnement cristallin perturbé.

Nous voyons ici apparaître une différence fondamentale entre les terres rares pouvant être excitées par chacun de ces deux mécanismes (excitation résonnante et non-résonnante). Alors que l'excitation résonnante peut s'appliquer à toutes les terres rares (celles situées près d'un piège et celles qualifiées d'isolées), l'excitation non-résonnante est, quant à elle, réservée aux terres rares comptant un piège dans leur voisinage (complexe terre rare-piège).

### b) Proportion des différentes espèces :

La comparaison des spectres de PLE et de PL (Figure II-11 et Figure II-15) peut nous permettre d'obtenir une valeur approximative du rapport entre le nombre de terres rares isolées et celles insérées au sein de complexes. En supposant que les ions erbium ont la même section efficace d'excitation résonante, la même section efficace d'émission à 1.5 $\mu$ m mais aussi que les processus radiatifs et non radiatifs entre les multiplets  $^4I_{9/2}$  et  $^4I_{15/2}$  sont similaires, il est possible de calculer un rapport entre le nombre total d'ions dans ces deux types d'environnement. Pour ce faire, nous comparons les intensités des spectres de PLE en excitation résonante des terres rares isolées et des terres rares présentes au sein de complexes. Dans les conditions expérimentales de la Figure II-15 (résolution en longueur d'onde égale à 0.1 nm), la proportion de la luminescence émise à 1538 nm de la part des ions isolés représente 2.3% de la luminescence totale intégrée autour de 1.5 $\mu$ m, alors que pour les complexes la part de la luminescence détectée à 1542 nm compte pour 1.4% de la luminescence totale intégrée. De plus, pour ces deux types de site, le rapport des surfaces grisées sur la Figure II-15 (composante des spectres de PLE se rapportant à l'excitation résonante) est de 24.2. Nous pouvons ainsi donner une valeur approchée de la proportion des ions présents dans les complexes par rapport aux ions Er<sup>3+</sup> isolés. Cette valeur s'établit à ~6%.

Ce rapport peut être rapproché des mesures de RBS réalisées sur cet échantillon indiquant que plus de 70% des ions erbium occupent le site substitutionnel du gallium. Il est donc possible de supposer que ces ions erbium "isolés" correspondent à ces mêmes ions erbium en site substitutionnel. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle les ions erbium n'introduisent pas de niveaux d'énergie permis à l'intérieur de la bande interdite [Filhol2004]. Seuls les ions erbium incorporés dans un environnement cristallin perturbé (c'est-à-dire au sein de complexes) peuvent donc être excités par l'intermédiaire de pièges.

### c) Section efficace effective d'excitation :

Nous avons utilisé plusieurs longueurs d'onde pour exciter de façon non-résonante (avec des photons d'énergie inférieure et supérieure à celle de la bande interdite) et avons pu remarquer des changements très importants dans la forme des spectres de PL (Figure II-16). Ces spectres très élargis confirment que l'excitation non-résonante permet d'exciter des sites dont l'environnement local est perturbé. De plus, ces spectres de PL sont clairement différents ce qui signifie que chaque longueur d'onde d'excitation excite une famille de sites spécifique.

Cette figure nous informe donc du fait que l'excitation non-résonante "au-dessus" et "en-dessous" de la bande interdite ne permet pas d'accéder aux mêmes types de centres [Kim1997a]. Ceci veut donc dire que les pièges impliqués dans la formation de l'exciton lié couplé à la terre rare sont différents dans ces deux cas de figure.

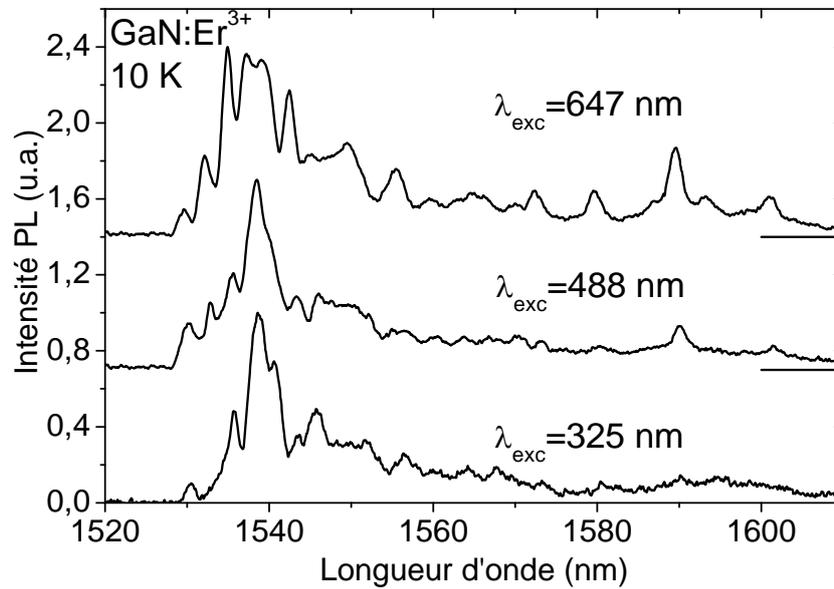


Figure II-16 : Spectres de PL, à 10 K, pour trois longueurs d'onde d'excitation dans GaN :Er<sup>3+</sup>. Des fonds artificiels ont été ajoutés sur les spectres de PL excités à 488 et 647 nm.

L'existence de pièges distincts doit influencer les efficacités d'excitation respectives des ions erbium liés à ces pièges. En effet, si nous considérons la relation suivante décrivant l'évolution de la population d'ions erbium dans l'état excité  $N_{TR}^*$ , et que nous la résolvons dans le cas d'un régime stationnaire, nous voyons apparaître la dépendance du nombre d'erbium excité avec la section efficace d'excitation effective  $\sigma_{exc}^{eff}$ .

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi \cdot (N_{TR} - N_{TR}^*) - \frac{N_{TR}^*}{\tau_{TR}} \quad \text{Équation II-17}$$

$$N_{TR}^* = \frac{\sigma_{exc}^{eff} \cdot \tau_{TR} \cdot \phi \cdot N_{TR}}{1 + \sigma_{exc}^{eff} \cdot \tau_{TR} \cdot \phi} \quad \text{Équation II-18}$$

où  $\tau_{TR}$  représente la durée de vie de l'ion erbium et  $N_{TR}$  le nombre total d'ions excitable.

Cette section efficace d'excitation effective reflète les différentes étapes menant à la luminescence de la terre rare (et donc notamment la formation de l'exciton lié sur un piège). Elle doit donc, comme nous le verrons en détail dans le prochain chapitre, nécessairement être dépendante des caractéristiques du piège impliqué dans le chemin d'excitation de la terre rare.

C'est ce que nous avons voulu vérifier en enregistrant les courbes de saturation de la luminescence liée à ces différents sites en fonction de la densité d'excitation du laser incident (Figure II-17).

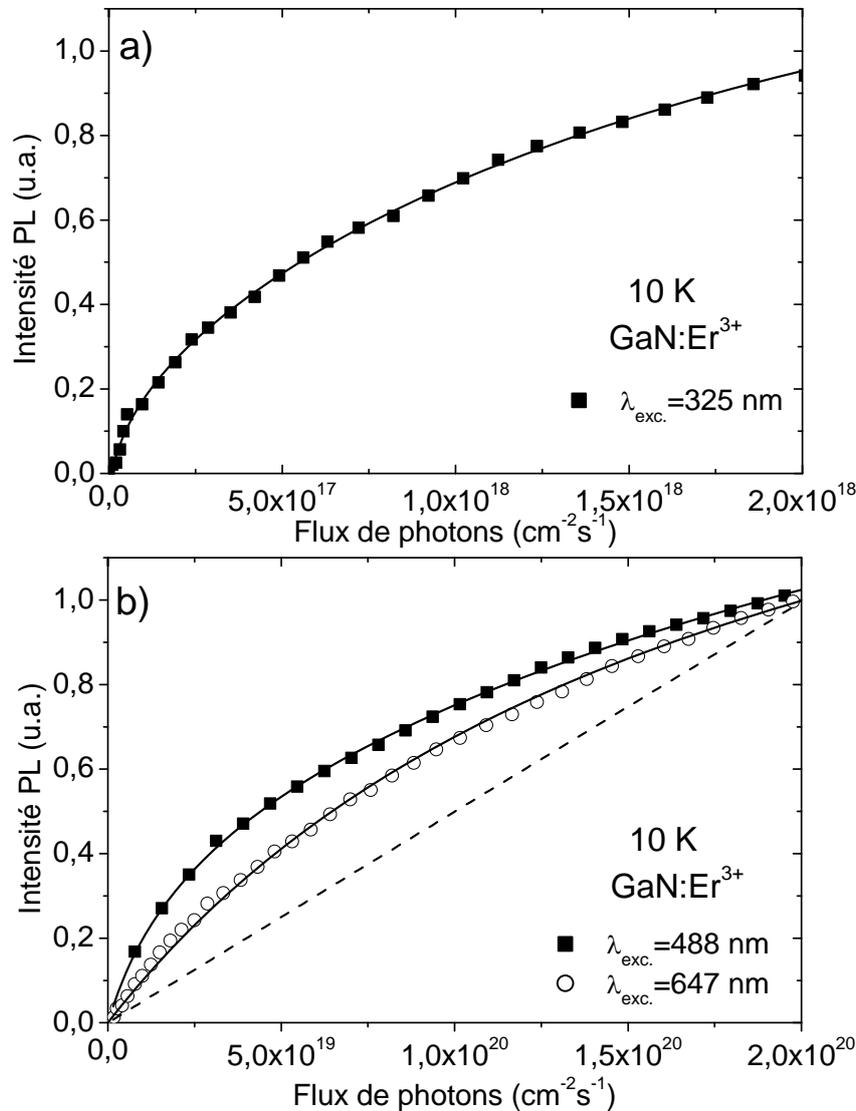


Figure II-17 : Courbes de saturation de la luminescence de l'Er<sup>3+</sup>, à 10 K, suite à une excitation optique à différentes longueurs d'onde (325, 488 et 647 nm). La courbe en pointillé correspond à la simulation de la saturation de la luminescence d'ions Er<sup>3+</sup> isolés ( $\sigma \sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).

Sur ces courbes de saturation enregistrées pour trois longueurs d'onde d'excitation correspondant toutes à une excitation non-résonante (325, 488, 647 nm), il est important de noter la différence d'échelle de l'axe des abscisses. La saturation de la PL de l'erbium est donc obtenue pour une densité d'excitation cent fois plus faible dans le cas de l'excitation à 325 nm, laquelle correspond à une excitation "au-dessus" de la bande interdite. Le trait pointillé correspond à une simulation de la courbe de saturation de la PL d'ions erbium excités de façon résonante en prenant la valeur typique de la section efficace d'excitation directe qui est de  $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$  [Torvik1997]. A l'aide des courbes de saturation enregistrées

pour les différentes longueurs d'onde d'excitation et des valeurs de sections efficaces effectives qui en sont déduites (Tableau II-5), nous constatons alors immédiatement l'efficacité très importante obtenue lors d'une excitation "au-dessus" et "en-dessous" de la bande interdite en comparaison avec celle de l'excitation résonante (efficacité respectivement 100000 et 1000 fois plus élevée). Ce point pourrait expliquer, à lui seul, l'intérêt que suscite ce type de matériaux dans lesquels l'excitation indirecte de la terre rare est possible. Dans le prochain chapitre, nous étudierons en détail ce paramètre essentiel qu'est la section efficace d'excitation effective et reviendrons notamment sur l'origine de son augmentation lors de l'excitation non-résonante. La différence entre l'efficacité de l'excitation non-résonante "au-dessus" et "en-dessous" de la bande interdite sera également discutée.

$\lambda_{exc.}$ (nm)	$\sigma_{exc.}^{eff.}$ (cm <sup>2</sup> )	remarques
325	$1 \times 10^{-15}$	$E > E_G$
488	$1 \times 10^{-17}$	$E < E_G$
647	$4 \times 10^{-18}$	$E < E_G$
excitation résonante	$\sim 1 \times 10^{-20}$	[Torvik1997]

**Tableau II-5 : Valeur des sections efficaces d'excitation effectives de l'erbium pour différentes longueurs d'onde d'excitation.**

#### d) Durée de vie :

L'existence de pièges dans le voisinage d'un ion erbium permet, comme nous venons de le voir, de réaliser une excitation efficace de ces ions sur une gamme de longueurs d'onde très étendue. Cet avantage pour l'excitation se transforme en inconvénient lorsqu'il s'agit de l'extinction de la luminescence. La présence de piège peut en effet permettre un rétro-transfert efficace de l'énergie cédée à la terre rare par le processus inverse du mécanisme d'excitation ([Franzo1999], [Hamelin2000]). Ceci se traduit par une chute importante de la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  de l'ion erbium. La Figure II-18 confirme ces résultats dans le cas du nitrure de gallium implanté par l'ion erbium. La durée de vie des ions erbium "isolés" est égale à 3.8 ms, celle des ions erbium incorporés dans les complexes est en revanche beaucoup plus faible ( $\sim 1$  ms). Les déclinés de PL présentés sur cette figure ont été réalisés à l'aide d'un modulateur acousto-optique pour deux longueurs d'onde d'excitation caractéristiques des deux sites étudiés (800 et 809 nm).

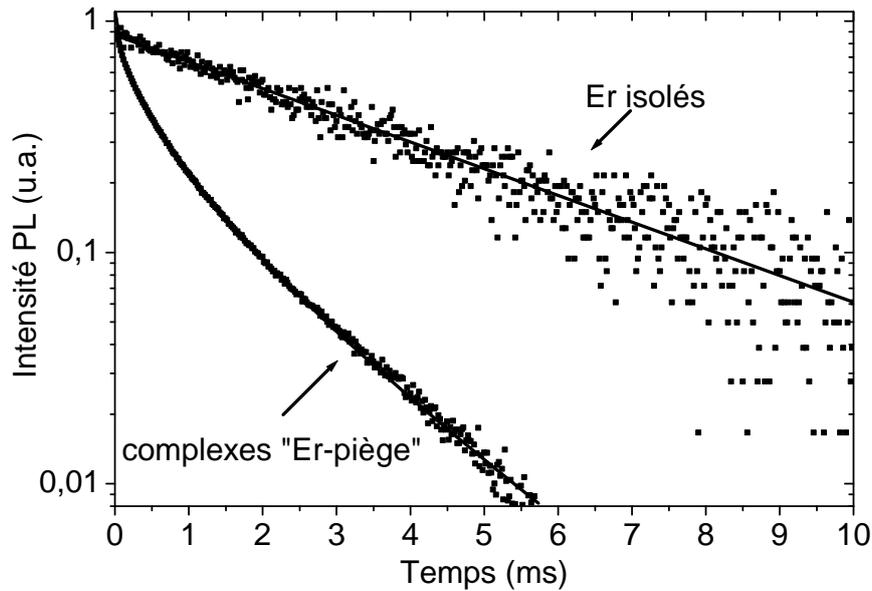


Figure II-18 : Déclins de la photoluminescence à 1.5µm enregistré à 10K pour les ions erbium "isolés" et pour les ions erbium insérés au sein de complexes "erbium-piège".

Le mécanisme de rétro-transfert peut être modélisé grâce aux théories de transfert d'énergie ([DiBartolo1968], [Braud1999]). Les transferts d'énergie peuvent être divisés en deux catégories : les transferts d'énergie directs [Inokuti1965] et ceux assistés par migration d'énergie [Yokota1967] (situation rencontrée avec deux ions de même nature, lorsque l'ion donneur se désexcite de façon non-radiative en transférant son énergie à l'ion accepteur qui se retrouve alors dans le même état que le donneur avant le transfert). Si l'on suppose une interaction dipôle-dipôle entre le donneur (erbium) et l'accepteur (piège), l'intensité de PL du donneur peut se mettre sous la forme suivante :

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \sqrt{t} - \frac{t}{\tau}\right) \text{ avec } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_0} \quad \text{Équation II-19}$$

où  $\tau_0$  représente la durée de vie intrinsèque du donneur,  $\gamma$  le paramètre de transfert direct et  $\tau_D^{-1}$  le taux de transfert assisté par migration.

Concernant le déclin de PL des ions erbium insérés dans des complexes, l'accord entre cette théorie et l'expérience est très satisfaisant (Figure II-18) et permet d'obtenir  $\gamma=1.3 \text{ ms}^{-1/2}$  et  $\tau=3.25 \text{ ms}$ . Cette valeur de  $\tau$ , très proche de celle obtenue (3.8 ms) pour la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  des ions erbium "isolés", semble indiquer que le rétro-transfert s'effectue de manière directe sans migration d'énergie.

### 3) Formation d'agrégats d'ions de terre rare dans GaN:Tm<sup>3+</sup> :

Nous avons vu au début de ce chapitre que les paramètres d'implantation pouvaient entraîner des changements majeurs de la qualité cristalline de l'échantillon. Dans ce paragraphe, nous étudierons l'influence de deux paramètres d'implantation, à savoir la température d'implantation ainsi que la dose, sur le nombre et le type de sites optiquement actifs dans le cas du nitrure de gallium dopé par l'ion thulium.

Les paramètres d'implantation des différents échantillons dont nous allons discuter les caractéristiques spectroscopiques et structurales sont présentés dans le Tableau II-6 :

Echantillon	Dose d'implantation	Energie d'implantation	Température d'implantation	Durée du recuit	Température de recuit
<b>GaN:Tm I 24</b>	5x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	100°C	120s	1000°C
<b>GaN:Tm I 26</b>	5x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	300°C	120s	1000°C
<b>GaN:Tm I 28</b>	5x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	120s	1000°C
<b>GaN:Tm I 101a</b>	1x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C
<b>GaN:Tm I 102a</b>	2x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C
<b>GaN:Tm I 103a</b>	4x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C
<b>GaN:Tm I 104a</b>	6x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C
<b>GaN:Tm I 105a</b>	8x10 <sup>15</sup> Tm/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C

**Tableau II-6 : Paramètres d'implantation des échantillons de nitrure de gallium implantés par l'ion Tm<sup>3+</sup>.**

Nous pouvons distinguer deux séries d'échantillons. Tout d'abord, les échantillons I24, I26 et I28 pour lesquels seule la température d'implantation diffère, et une seconde série constituée des échantillons I101a à I105a pour laquelle seule la dose d'implantation varie (de 1 x 10<sup>15</sup> à 8 x 10<sup>15</sup> ions.cm<sup>-2</sup>).

#### a) Influence de la température d'implantation (I24, I26 et I28):

##### i) Etude de la luminescence à 1.5 et 1.8 µm :

Avant de s'intéresser aux caractéristiques spectroscopiques de la luminescence de ces échantillons, nous rappelons schématiquement, sur la Figure II-19, le diagramme énergétique des ions thulium.

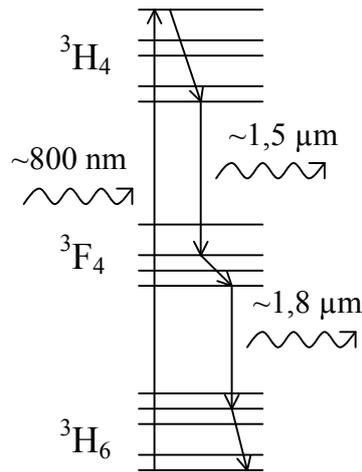


Figure II-19 : Schéma des désexcitations radiatives et non radiatives conduisant aux émissions à 1,5 et 1,8µm à la suite d'une excitation à 800 nm

La Figure II-20 représente les spectres de photoluminescence des ions  $\text{Tm}^{3+}$  autour de 1.5 µm (transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) et 1.8 µm (transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) suite à une excitation résonante à 800 nm (transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ).

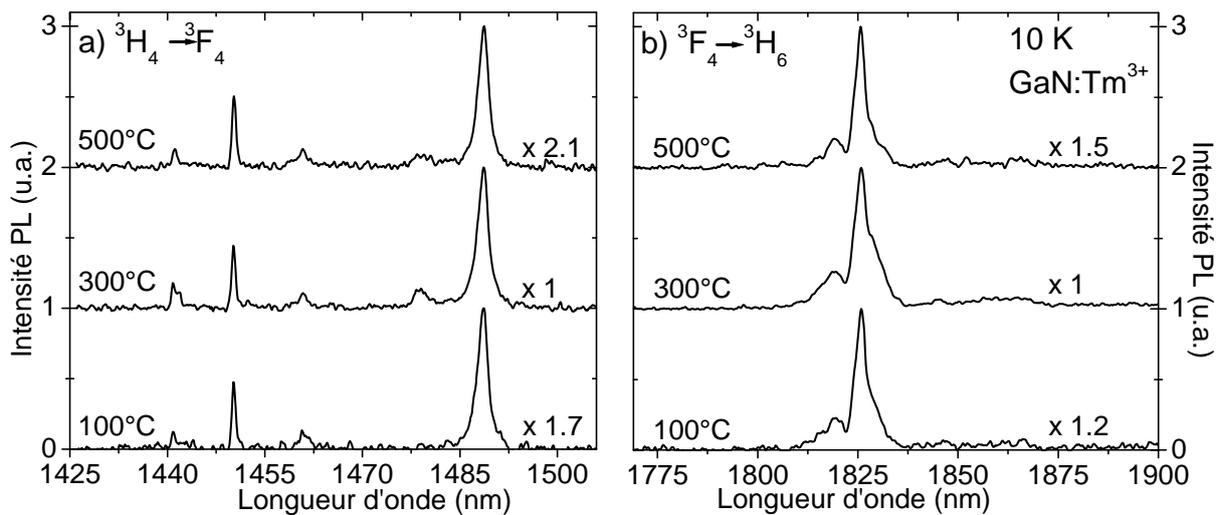
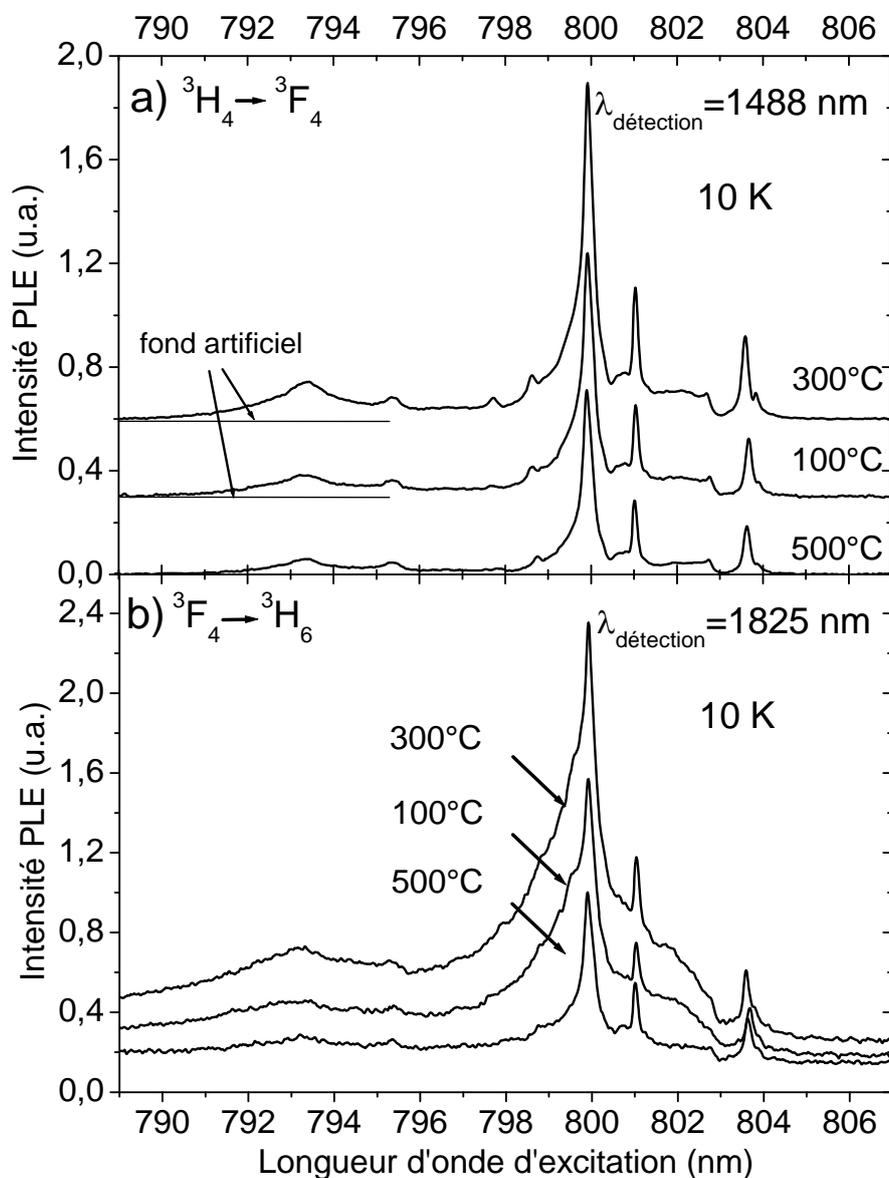


Figure II-20 : Spectres de PL à 1.5 et 1.8 µm suite à une excitation résonante à 800 nm dans  $\text{GaN}:\text{Tm}^{3+}$ .

Le fond a été volontairement modifié pour quatre de ces spectres dans un souci de clarté. Les trois échantillons présentent des spectres de PL similaires pour les deux transitions étudiées. Nous pouvons toutefois noter que l'échantillon implanté à 300°C est celui pour lequel la luminescence est la plus intense quelle que soit la transition observée.

Nous avons enregistré les spectres de PLE (Figure II-21) de ces différents échantillons pour les longueurs d'onde de détection correspondant aux intensités de PL maximales sur les Figure II-20a) et b) (respectivement à 1488 et 1825 nm). Un fond a été volontairement ajouté sur la Figure II-21a), contrairement à la Figure II-21b) où les spectres de PL bruts sont

présentés sans modification du fond. De même que dans le cas de l'erbium, les différentes raies fines observées sur les spectres de PLE de la Figure II-21a) sont caractéristiques de l'excitation résonante des ions thulium entre les multiplets  $^3H_6$  et  $^3H_4$ .



**Figure II-21 : Spectres de PLE enregistrés autour de 800 nm ( $^3H_6$  vers  $^3H_4$ ) pour deux transitions a) à  $1,5\ \mu\text{m}$  ( $^3H_4$  vers  $^3F_4$ ) et b) à  $1,8\ \mu\text{m}$  ( $^3F_4$  vers  $^3H_6$ ). Un fond a été volontairement ajouté sur la Figure II-21a) contrairement à la Figure II-21b).**

Deux différences importantes apparaissent lors de la comparaison des spectres de PLE de la Figure II-21 pour les deux transitions  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  et  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ . La première est la présence d'un fond sur les spectres de PLE à  $1,8\ \mu\text{m}$  (transition  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ) qui est inexistant pour la transition  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  à  $1,5\ \mu\text{m}$ . La deuxième est la finesse des pics pour cette même transition  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  par rapport à l'élargissement particulièrement prononcé des spectres d'excitation

détectés à 1,8  $\mu\text{m}$  (transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) pour les échantillons implantés à 100 et 300  $^\circ\text{C}$  et dans une moindre mesure pour celui implanté à 500 $^\circ\text{C}$ .

L'obtention de spectres différents pour ces deux transitions peut paraître surprenante. En effet, dans le cadre d'une excitation résonante d'ions thulium isolés (sans piège dans leur voisinage), les deux spectres (ceux enregistrés à 1.5 et 1.8  $\mu\text{m}$ ) devraient être rigoureusement identiques. Pour bien comprendre ce point, il est important de reprendre le diagramme des niveaux d'énergie des électrons de la couche 4f du thulium (Figure II-9 ou le schéma simplifié de la Figure II-19).

À basse température, un rayonnement laser dont la longueur d'onde varie autour de 800 nm va exciter les électrons situés sur les sous-niveaux Stark du multiplet fondamental  ${}^3\text{H}_6$  vers les sous-niveaux Stark successifs du multiplet  ${}^3\text{H}_4$ . Ces électrons vont ensuite se désexciter non-radiativement vers le sous-niveau Stark le plus bas de ce même multiplet avant de relaxer radiativement cette fois-ci vers les différents sous-niveaux Stark du multiplet  ${}^3\text{F}_4$  en émettant une luminescence autour de 1.5  $\mu\text{m}$  (Figure II-20a)) qui sera suivie d'une émission à 1.8  $\mu\text{m}$  depuis le sous-niveau Stark le plus bas de  ${}^7\text{F}_4$  vers les différents sous-niveaux du multiplet  ${}^3\text{H}_6$  (Figure II-20b)). Ainsi, la présence exclusive d'ions thulium isolés devrait permettre, pour chaque électron excité vers le multiplet  ${}^3\text{H}_4$ , l'observation d'un photon à 1,5 $\mu\text{m}$  suivi d'un second photon à 1,8  $\mu\text{m}$ . Nous devrions donc obtenir les mêmes spectres d'excitation pour ces deux longueurs d'onde de détection.

Nous allons maintenant présenter les informations relatives aux différents sites d'incorporation des ions thulium dans ces échantillons que nous pouvons déduire des changements de forme des spectres de PLE suivant que nous observons la transition à 1.5 ou 1.8  $\mu\text{m}$ .

## ii) Mise en évidence des différents sites d'incorporation du thulium :

### - Bande d'absorption large :

La présence du fond sur le spectre de PLE à 1.8 $\mu\text{m}$  (transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) est à mettre en relation avec le mécanisme d'excitation non-résonnante dont nous avons déjà discuté dans le cas du nitrure de gallium implanté par l'ion erbium. L'existence de complexes "ion thulium-piège" est de nouveau révélée par l'existence d'une bande d'absorption large sur les spectres de PLE détectés à 1.8  $\mu\text{m}$ . L'absence de cette bande d'absorption dans les spectres de PLE de la Figure II-21a) nous indique que l'excitation non-résonnante de la luminescence à 1,5 $\mu\text{m}$  est impossible lorsque la longueur d'onde d'excitation est supérieure à 788nm.

L'absence de fond sur le spectre de PLE détecté à  $1.5\mu\text{m}$  pour des énergies d'excitation légèrement supérieures à l'écart énergétique entre les multiplets  $^3\text{H}_6$  et  $^3\text{H}_4$  n'apparaît pas évidente. La différence d'énergie entre le multiplet fondamental et le multiplet  $^3\text{H}_4$  est d'environ  $1530\text{ meV}$  ( $804\text{ nm}$ ), l'énergie des photons incidents lorsque leur longueur d'onde vaut  $788\text{ nm}$  est de  $1575\text{ meV}$ . Cette différence d'énergie de  $45\text{ meV}$  n'apparaît pas suffisante pour permettre l'excitation des électrons de la couche 4f de l'ion thulium depuis le niveau fondamental  $^3\text{H}_6$  vers le multiplet  $^3\text{H}_4$ . Autrement dit, l'exciton, créé lors de la promotion d'un électron de la bande de valence du nitrure de gallium vers un piège à l'intérieur de la bande interdite suite à une excitation optique de longueur d'onde égale à  $788\text{ nm}$ , n'a pas suffisamment d'énergie pour permettre, lors du transfert d'énergie résultant de sa recombinaison, à un électron de la couche 4f de la terre rare avoisinante d'être promu à partir du multiplet  $^3\text{H}_6$  vers le multiplet  $^3\text{H}_4$ . Toutefois, le transfert d'énergie qui s'opère lors de cette recombinaison de l'exciton permet d'observer la transition à  $1.8\mu\text{m}$ , ce qui signifie que l'énergie de l'exciton est au moins égale à l'énergie séparant les multiplets  $^3\text{H}_6$  et  $^3\text{F}_4$ .

Se pose ici la question de la formation de l'exciton piégé. En effet, l'énergie de liaison de la paire électron-trou implique que l'énergie de l'exciton ainsi formé est nécessairement inférieure à l'énergie des photons incidents. Outre cette énergie de liaison, nous pouvons "imaginer" que la formation de l'exciton piégé s'accompagne également de processus non-radiatifs qui tendent à diminuer l'énergie de l'exciton qui se forme à proximité de la terre rare. L'étude du nitrure de gallium dopé par l'ion europium que nous présenterons au cours du prochain chapitre, nous permettra toutefois d'obtenir des informations plus précises sur la compréhension des mécanismes de formation des excitons piégés et de transfert d'énergie entre les excitons piégés et les terres rares.

#### - **Elargissement du pic central :**

La deuxième différence entre les spectres des deux transitions de la Figure II-21 réside dans l'élargissement du pic central. L'observation d'une luminescence à  $1.8\mu\text{m}$  alors même que la luminescence à  $1.5\mu\text{m}$  est éteinte (Figure II-21) est un phénomène très souvent observé dans les matrices cristallines dopées par l'ion thulium ([Hemmti1989], [Ganem2002]). Ceci s'explique par un mécanisme d'auto-extinction par relaxation croisée très courant lorsque la concentration en ions thulium devient importante. Ce processus se produit lorsque deux ions thulium, l'un dans un état excité (un électron sur le niveau  $^3\text{H}_4$ ) et l'autre dans l'état fondamental, sont très proches. L'électron de l'ion thulium excité peut se désexciter non radiativement vers le niveau  $^3\text{F}_4$  en transférant son énergie à l'ion thulium

voisin, qui était, lui, dans l'état fondamental, pour promouvoir un électron du niveau  $^3H_6$  vers le niveau  $^3F_4$  (Figure II-22). Ces deux ions vont finalement se désexciter pour revenir dans leur état fondamental en émettant deux photons de longueur d'onde égale à  $1.8 \mu\text{m}$ . Nous voyons donc que ce mécanisme provoque la disparition de la luminescence à  $1,5\mu\text{m}$  au profit d'une luminescence importante à  $1,8\mu\text{m}$ . L'élargissement du pic central (visible uniquement à  $1.8 \mu\text{m}$ ) peut donc raisonnablement être interprété comme la manifestation de ce mécanisme de relaxation croisée. Ceci suggère que l'élargissement du pic central correspond en fait à un spectre de PLE large lié à des agrégats d'ions thulium au sein desquels le processus de relaxation croisée se trouve exacerbé.

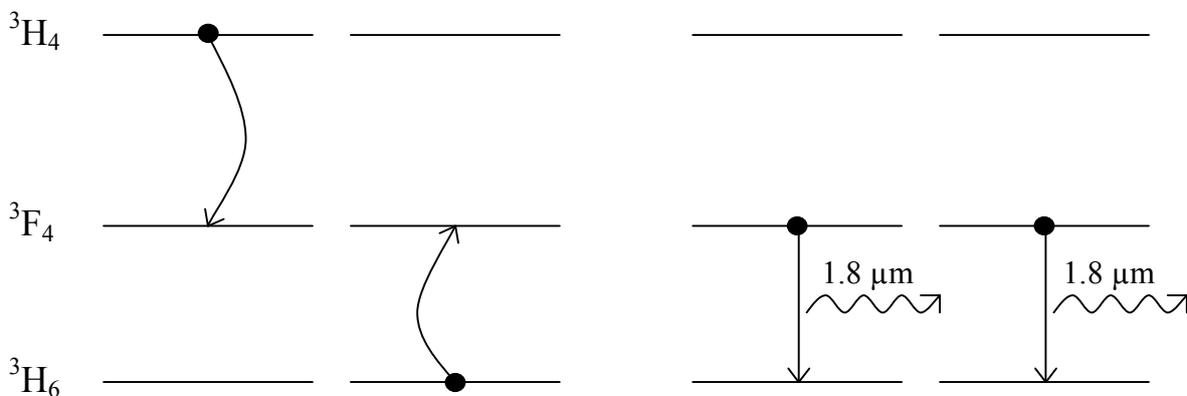


Figure II-22 : Schéma du phénomène d'auto-extinction par relaxation croisée dans les agrégats d'ions Tm

#### - Séparations des contributions :

D'après les remarques précédentes, il doit être possible d'isoler, dans les spectres de PLE détectés à  $1.8 \mu\text{m}$ , trois contributions émanant de trois types d'ions thulium dans des environnements bien distincts. D'une part, comme pour le cas de l'erbium, le fond est associé à des **complexes "ion thulium-piège"**. Les raies fines sont, quant à elles, liées à des **ions thulium isolés**. Enfin, l'élargissement spectral observé à  $1.8 \mu\text{m}$  est dû à un troisième spectre caractéristique d'**ions thulium incorporés sous forme d'agrégats**.

Nous avons donc tenté d'extraire les spectres de PLE des ions thulium incorporés dans les trois différents sites. Pour cela, nous avons tout d'abord soustrait aux différents spectres le fond provenant de la luminescence d'ions thulium excités via un piège (spectre bleu sur la Figure II-23). Nous avons ensuite tenu compte du fait que les spectres d'excitation des ions de thulium isolés (c'est-à-dire ceux ne possédant ni piège ni ion thulium dans leur entourage proche) devaient être identiques à  $1,5 \mu\text{m}$  et à  $1,8 \mu\text{m}$  pour retrancher le spectre d'excitation à  $1,5 \mu\text{m}$  normalisé sur la raie à  $803.5 \text{ nm}$  au spectre d'excitation à  $1,8 \mu\text{m}$  (spectre rouge sur la

Figure II-23) et ainsi obtenir les spectres verts correspondant aux spectres d'excitation des agrégats d'ions thulium.

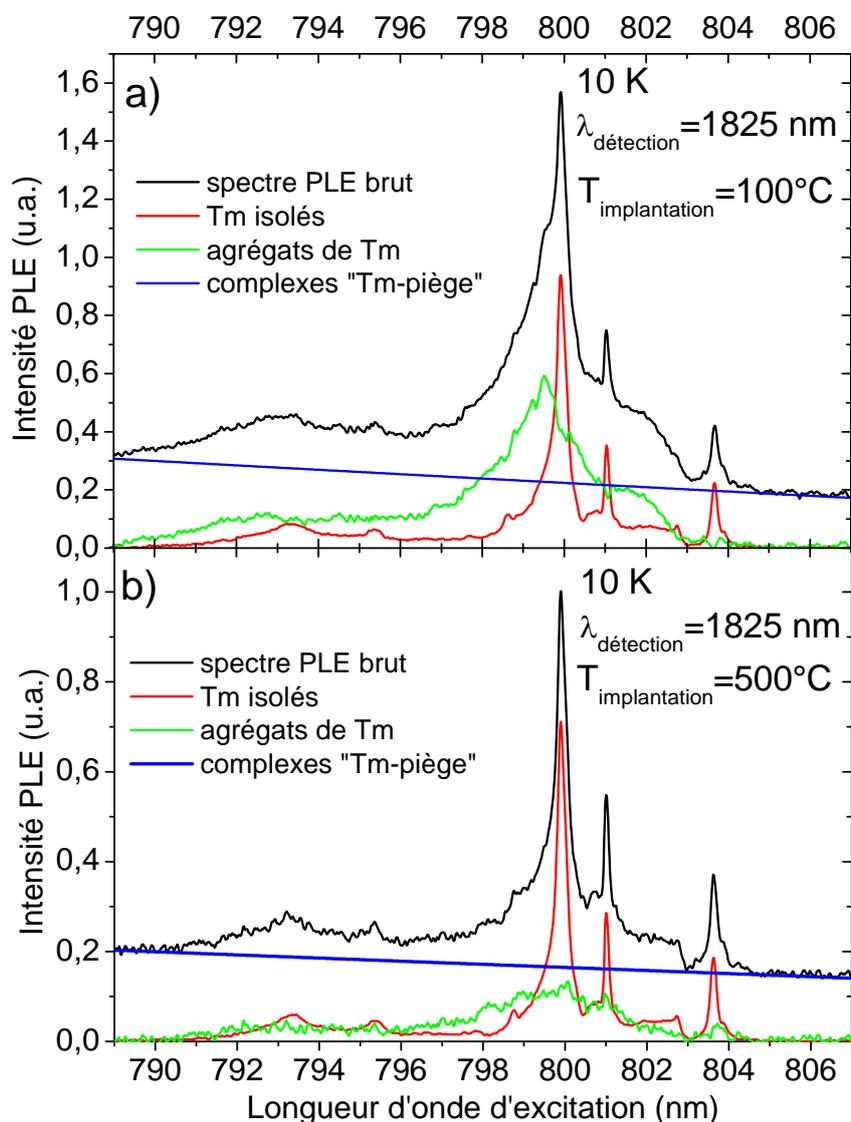


Figure II-23 : Séparation des différentes contributions aux spectres de PLE détectés à  $1.8 \mu\text{m}$  pour les échantillons recuits à  $100$  et  $500^\circ\text{C}$ .

Ce même spectre d'excitation a été obtenu expérimentalement en choisissant spécifiquement une longueur d'onde de détection de  $1828.7 \text{ nm}$  de façon à éviter toute contribution de la part des ions thulium isolés (Figure II-24). De plus, ces deux spectres de PLE enregistrés à des longueurs d'onde de détection voisines mettent en évidence la distinction entre les ions thulium incorporés sous forme d'agrégats et ceux présents au sein de complexes "Tm-piège". En effet, nous pouvons remarquer sur cette Figure II-24 que l'importance du fond (composante des spectres de PLE relative aux complexes) est très dépendante de la longueur d'onde à laquelle s'effectue la détection au contraire de l'élargissement (composante liée à la contribution des agrégats) qui se retrouve à l'identique

sur ces deux spectres de PLE. Ces dernières remarques nous permettent de conclure sur la décorrélation entre les types d'ions thulium insérés au sein de complexes "Tm-piège" et ceux incorporés sous forme d'agrégats pour lesquels seule l'excitation résonante est possible.

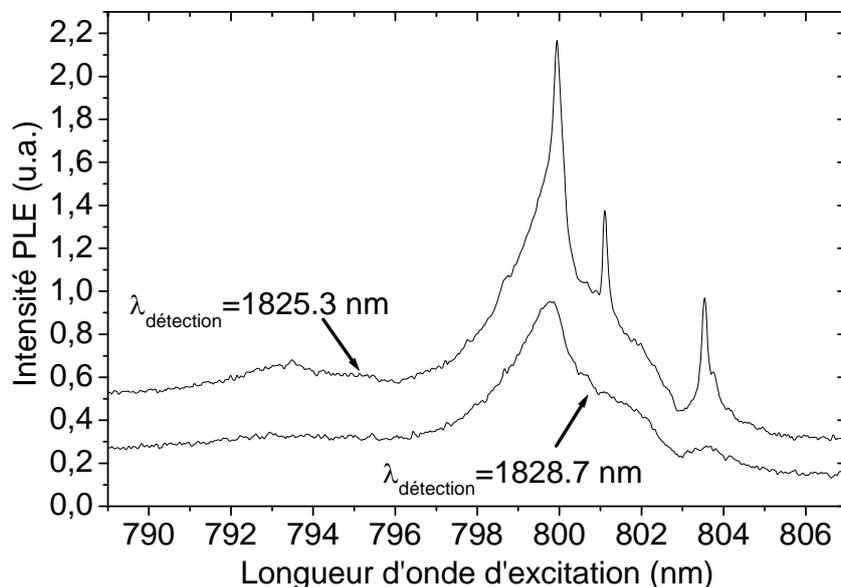


Figure II-24 : Spectres de PLE autour de 800 nm, à 10 K, pour deux longueurs d'onde de détection.

Malgré la largeur importante du spectre de PLE relatif aux ions thulium incorporés sous forme d'agrégats, il est important de noter que chaque ion thulium présent au sein d'un agrégat possède des spectres d'excitation et d'émission présentant des fines raies à basse température. La symétrie du site occupé par ces ions étant différente d'un agrégat à l'autre, l'éclatement des différents sous-niveaux Stark est différent pour chacun des ions. La somme de tous ces sous-niveaux prend donc la forme bien connue d'une bande élargie de manière inhomogène en raison de la multiplicité des environnements cristallins associés à chaque ion thulium présent dans ces agrégats.

La présence de trois sites d'incorporation distincts pour les ions thulium dans le nitrure de gallium est donc démontrée. L'évolution du nombre de ces sites avec la température d'implantation semble indiquer qu'une température d'implantation de 300°C permet d'obtenir une luminescence maximale quel que soit le site étudié. Cette remarque est à mettre une nouvelle fois en relation avec le nombre d'ions réellement incorporés dans ces sites, une distinction de taille devant être faite entre le nombre total d'ions implantés et ceux qui sont optiquement actifs. La comparaison entre ces résultats de spectroscopie optique et des mesures faites par EXAFS permet de se procurer des informations quant à cette différence entre terres rares implantées et terres rares optiquement actives.

### iii) Comparaison avec les résultats d'EXAFS :

Les expériences décrites dans ce paragraphe ont été réalisées par S. Katchkanov au cours de sa thèse à l'université de Strathclyde de Glasgow (Royaume-Uni) [Katchkanov2006] sur les mêmes échantillons que ceux étudiés dans le cadre des expériences de spectroscopie optique au paragraphe précédent.

Echantillon	Température d'implantation	Epaisseur de la zone dopée (nm)	Concentration en ions Tm
<b>GaN:Tm I 24</b>	100°C	35	2.1 %
<b>GaN:Tm I 26</b>	300°C	40	1.9 %
<b>GaN:Tm I 28</b>	500°C	55	1.5 %

Tableau II-7 : Propriétés du dopage des échantillons de GaN :Tm<sup>3+</sup>.

Les valeurs de concentration en ions actifs présentées dans le Tableau II-7 ont été obtenues par analyse dispersive en longueur d'onde des rayons X (WDX) de ces échantillons.

La Figure II-25 présente les signaux d'EXAFS enregistrés sur le seuil d'ionisation L<sub>III</sub> du thulium (8648 eV) pour les trois échantillons étudiés précédemment. La Figure II-26 a été obtenue en prenant le module de la transformée de Fourier des spectres d'EXAFS présentés sur la Figure II-25. Elle montre un bon accord entre les spectres expérimentaux et les courbes théoriques obtenues par une procédure d'ajustement dont les résultats sont compilés dans le Tableau II-8.

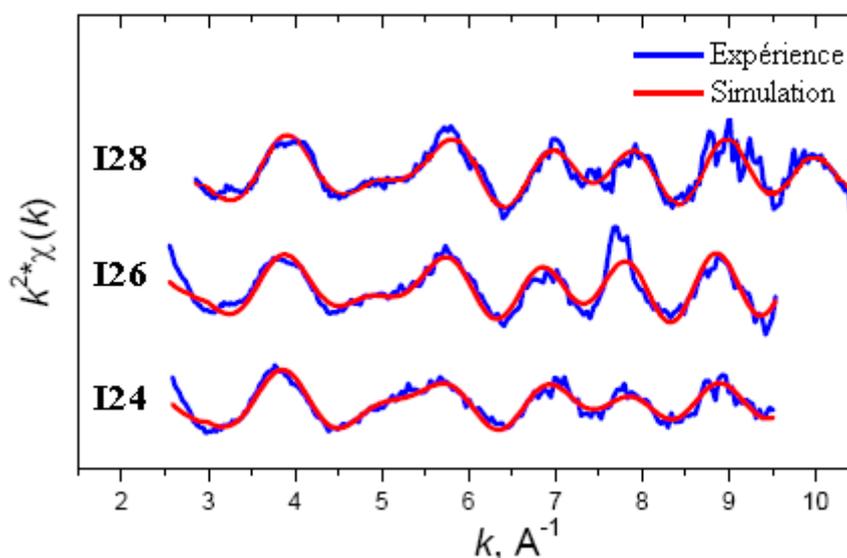


Figure II-25 : Signal d'EXAFS pondéré par  $k^2$  obtenu sur le seuil L<sub>III</sub> du thulium (S. Katchkanov).

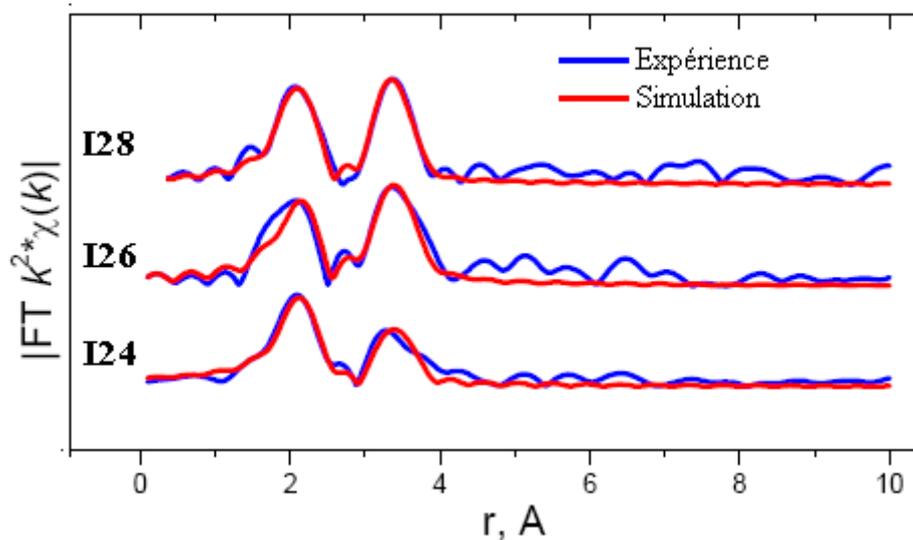


Figure II-26 : Module de la transformée de Fourier du signal d'EXAFS de la Figure II-25 (S. Katchkanov)

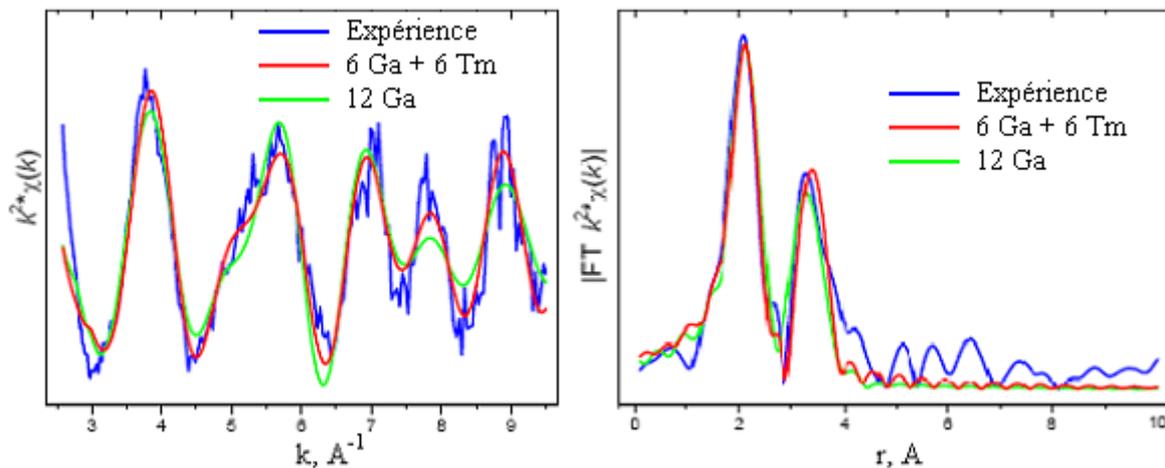


Figure II-27 : Comparaison des modèles de structures locales utilisés (soit 6 atomes de Ga + 6 atomes de Tm soit 12 atomes de Ga comme 2nd plus proches voisins) dans les procédures d'ajustement avec l'expérience (S. Katchkanov).

La Figure II-27 montre la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques obtenues lors de la procédure d'ajustement grâce à un modèle de structure locale pour l'ion thulium en substitution du gallium ayant quatre atomes d'azote comme plus proches voisins, puis soit douze atomes de gallium (spectres verts) soit six atomes de gallium et six atomes de thulium dans la deuxième sphère de coordination.

Ces deux figures montrent bien que l'incorporation d'ion thulium se fait en site substitutionnel du gallium avec dans la couche des deuxièmes plus proches voisins des atomes de thulium caractéristiques de la formation d'agrégats. L'existence d'atomes de gallium dans cette deuxième couche montre également que le taux de dopage n'est pas encore assez élevé pour entraîner l'apparition d'un composé de TmN.

Echantillon	Atome	Nombre d'atomes	Distance (Å)	Debye-Waller factor, Å <sup>2</sup>	gamme des k, Å <sup>-1</sup>	$\chi^2$
<b>GaN:Tm I 24</b>	N	4	2.22±0.02	0.012	2.7-9.5	31.66
	Ga	5.8±0.9	3.26±0.03	0.022		
	Tm	6.2±0.9	3.31±0.03	0.022		
<b>GaN:Tm I 26</b>	N	4	2.18±0.02	0.015	2.7-9.5	41.44
	Ga	6.3±0.7	3.28±0.03	0.013		
	Tm	5.7±0.7	3.33±0.03	0.013		
<b>GaN:Tm I 28</b>	N	4	2.16±0.02	0.009	2.8-10.4	37.10
	Ga	5.8±1.3	3.24±0.03	0.015		
	Tm	6.2±1.3	3.30±0.03	0.015		

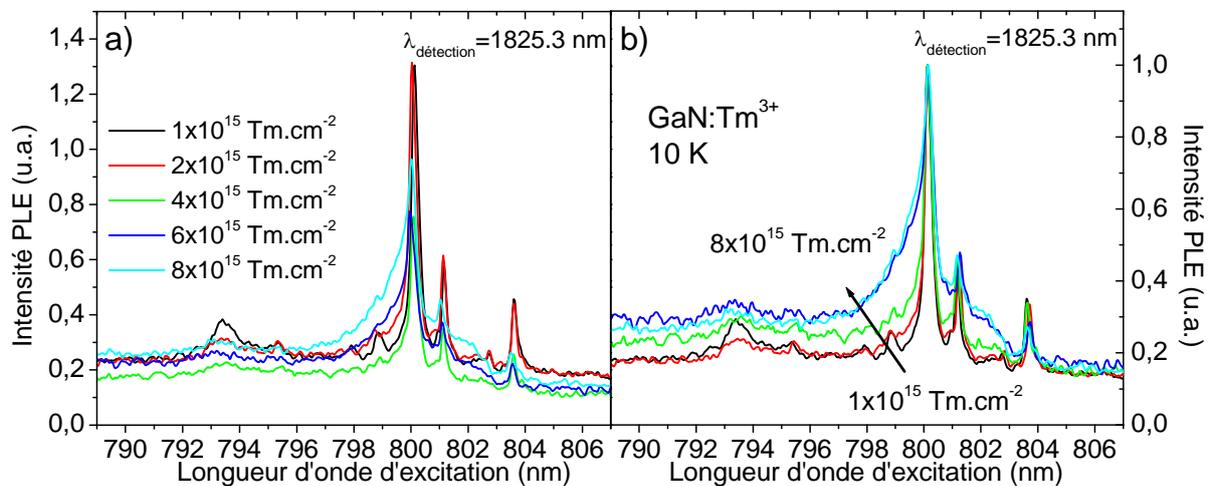
**Tableau II-8 : Paramètres caractérisant la structure locale des ions Tm dans trois échantillons de GaN :Tm<sup>3+</sup> déduit de mesures d'EXAFS.**

Une remarque concernant le nombre d'agrégats peut être faite à la vue des résultats du Tableau II-8 qui compile les paramètres ayant permis l'obtention des meilleurs ajustements. En effet, nos expériences de photoluminescence semblaient indiquer que le nombre d'agrégats était différent d'un échantillon à l'autre. L'EXAFS ne permet pas de donner de telles informations et nous informe uniquement sur le fait que les ions thulium sont préférentiellement incorporés sous forme d'agrégats. Une distinction s'impose donc de nouveau entre les ions réellement incorporés dans la matrice et ceux qui sont optiquement actifs. En effet, lors d'une excitation optique de l'échantillon I28 ( $T_{\text{implantation}}=500^{\circ}\text{C}$ ), la PL relative aux ions Tm isolés est plus intense que celle provenant des agrégats d'ions Tm alors même que cette espèce d'ions isolés n'est pas en quantité suffisante pour être détectée lors des expériences d'EXAFS. Ceci veut donc dire que seulement une faible proportion des ions Tm insérés au sein d'agrégats peut effectivement émettre de la lumière.

L'échantillon I26, implanté à  $300^{\circ}\text{C}$ , est le plus luminescent (Figure II-20 et Figure II-21) de ces trois échantillons. Ainsi, le nombre d'agrégats optiquement actifs est supérieur dans l'échantillon I26 qui présente un dopage de 1.9 % en comparaison de l'échantillon I 24 (2.1 % d'ions thulium), ce qui laisse à penser qu'au delà d'un certain dopage la migration d'énergie d'un ion thulium à un autre augmente et a pour effet d'accroître la probabilité de transfert de l'excitation vers un ion dont la luminescence est éteinte par un défaut par exemple. Ce phénomène de migration d'énergie en lien avec la présence de centres non-radiatifs (défauts ou autres) est un facteur limitant dont l'importance est capitale pour la réalisation de dispositifs luminescents efficaces.

### b) Influence de la dose d'implantation :

Les résultats précédents nous ont permis de voir l'influence de la température d'implantation sur la production d'agrégats d'ions thulium ainsi que sur l'activation optique de certains d'entre eux. L'effet de la dose d'implantation est étudié grâce à la seconde série d'échantillons (I101a à I105a, voir Tableau II-6). L'enregistrement des spectres de PL, à 1.5  $\mu\text{m}$  et à 1.8  $\mu\text{m}$ , ne nous a pas permis d'observer de différences entre cette seconde série d'échantillons et la première (I24, I26 et I28). Les spectres de PL étant similaires, nous avons donc gardé la même longueur d'onde de détection (1825.3 nm) qu'auparavant pour les spectres de PLE.



**Figure II-28 : Spectres de PLE autour de 800 nm pour une détection à 1825.3 nm.**  
**a) spectres bruts, b) spectres normalisés sur le pic à 800 nm.**

La Figure II-28 montre leur évolution en fonction de la dose d'implantation. Cette variation est présentée sous deux formes différentes (données brutes ou normalisées sur le pic d'absorption des ions thulium "isolés" à 800 nm) afin de rendre compte des changements dans les rapports entre les différents sites d'incorporations des ions thulium optiquement actifs. Alors que l'intensité liée au fond est pratiquement constante, l'élargissement du pic central augmente avec la dose d'implantation. Cet élargissement est, comme nous l'avons vu précédemment, caractéristique des ions thulium incorporés au sein d'agrégats. La finesse du pic central pour l'échantillon implanté avec une dose de  $10^{15} \text{ Tm.cm}^{-2}$  semble indiquer de façon logique que peu d'agrégats apparaissent dans cet échantillon au contraire de celui pour lequel la dose d'implantation est huit fois plus élevée qui présente l'élargissement maximal et donc une concentration maximale d'agrégats d'ions thulium optiquement actifs. Ces deux échantillons possèdent cependant un nombre comparable d'ions thulium au sein de complexes

"ion thulium-piège" susceptibles d'être excités de façon non-résonnante (fond). Ces observations confirment nos conclusions précédentes sur la distinction entre les ions thulium couplés à des pièges et ceux incorporés sous forme d'agrégats.

Comme nous l'avons fait pour la première série d'échantillon, nous pouvons séparer ces différents spectres de PLE en trois composantes : les ions Tm isolés, les agrégats d'ions Tm et les complexes "ion Tm-piège". L'évolution de l'intensité de PL relative aux agrégats peut alors être déterminée (Figure II-29). Nous pouvons alors voir que l'évolution de la PL liée aux agrégats est pratiquement proportionnelle à la dose d'implantation.

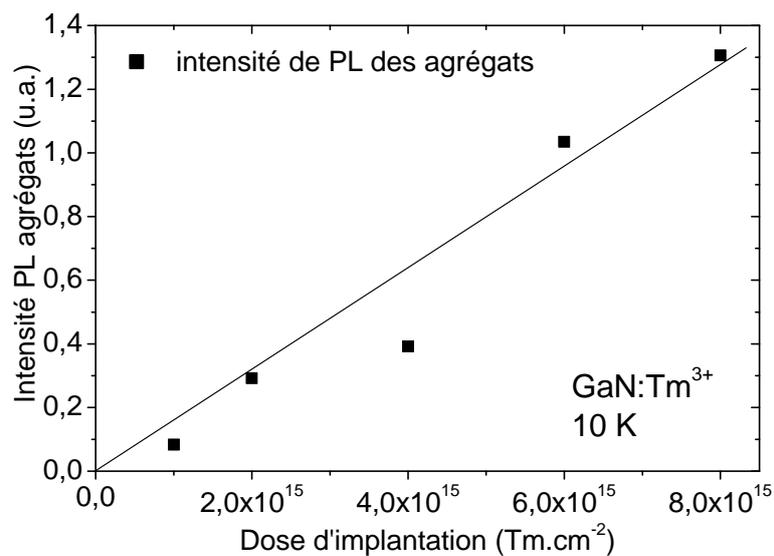


Figure II-29 : Evolution de l'intensité de PL liée aux agrégats d'ions Tm<sup>3+</sup> avec la dose d'implantation. (Le trait plein est un guide pour l'œil).

## E) Conclusion et bilan :

Deux techniques de dopage du nitrure de gallium (par implantation et *in situ*) ont été mises en œuvre pour la fabrication des échantillons étudiés. Nous avons pu voir que les conditions de croissance influent fortement sur la qualité cristalline des couches. Différents paramètres (température du substrat, concentration en ions de terre rare rapport entre les éléments III et V pour le dopage *in situ*, énergie, dose et angle d'incidence du faisceau d'ions de terres rares, mais aussi température de la couche pour le dopage par implantation) peuvent être modifiés lors de la phase de préparation des échantillons. Chacun de ces paramètres a un impact spécifique sur la production de défauts à l'intérieur des couches minces. Différentes techniques permettent toutefois de réduire cette accumulation d'imperfections (technique de croissance épitaxiale interrompue pour l'EJM ou recuit thermique pour les couches implantées).

Ces bonnes propriétés structurales sont prépondérantes pour l'obtention d'une luminescence intense. Elles vont de pair avec l'incorporation des ions de terre rare dans des sites peu perturbés. La localisation des ions de terre rare dans les matrices à base de nitrures a donc été présentée en comparant les résultats obtenus par diverses techniques (EXAFS, RBS, electron emission channeling). Ces études concluent à l'incorporation préférentielle des terres rares en substitution de l'élément III ( $TR_{Ga}$  ou  $TR_{Al}$ ). L'existence de défauts dans le voisinage d'une terre rare en site substitutionnel n'est cependant pas exclue. L'environnement des ions de terre rare est primordial pour l'extraction d'une luminescence forte comme le montre les derniers paragraphes de ce chapitre.

Les mécanismes d'excitation permettant l'observation de la luminescence des terres rares peuvent être scindés en deux catégories distinctes : l'excitation résonante (ou directe) ainsi que l'excitation non-résonante (ou indirecte). Tous les ions optiquement actifs sont accessibles par la première. Pour ce type d'excitation, il est nécessaire que les photons du faisceau laser incident aient une énergie égale à l'énergie de la transition 4f étudiée. L'excitation non-résonnante est beaucoup moins restrictive en termes de longueur d'onde d'excitation, mais ne concerne que les ions de terres rares ayant un piège dans leur voisinage. L'excitation de l'ion de terre rare s'opère alors par transfert d'énergie entre un exciton piégé et l'ion de terre rare suite à la recombinaison non-radiative de la paire électron-trou. Cette deuxième forme d'excitation est beaucoup plus efficace que l'excitation résonnante mais n'affecte qu'un très faible pourcentage (~5-10%) du nombre total d'ions optiquement actifs. La majorité des ions de terre rare se trouve en **site substitutionnel** et ne peut être excitée que de façon **directe**.

Des mesures de spectroscopie optique ainsi que par EXAFS ont montré que dans le cas du thulium des agrégats de terre rare se formaient. Ces expériences semblent également indiquer que le nombre d'ions de terres rares optiquement actifs est différent du nombre total d'ions incorporés dans la matrice. Ce point sera également discuté dans le prochain chapitre traitant plus particulièrement de la luminescence des ions  $Eu^{3+}$ .

Dans le prochain chapitre, nous présenterons une étude approfondie des mécanismes d'excitation de l'euprotium dans le nitrure de gallium en fonction des méthodes de croissance et de dopage des échantillons. Cette compréhension des mécanismes est essentielle en vue de l'optimisation des couches au regard du nombre d'ions excitables de façon non-résonante. La compréhension des mécanismes d'excitation non-résonante, plus particulièrement de l'interaction entre les porteurs et la terre rare, est également importante dans l'objectif de développer des dispositifs électroluminescents efficaces.

---

Chapitre III :  
Mécanismes d'excitation de la  
luminescence dans GaN :Eu<sup>3+</sup>

---

<b>A) Description des échantillons :</b>	<b>103</b>
1) Dopage durant la croissance :	103
2) Dopage par implantation :	106
<b>B) Mise en évidence de la présence de deux sites optiquement actifs pour l'ion Eu<sup>3+</sup> dans le GaN :</b>	<b>107</b>
1) Etude en fonction du flux :	107
2) Etude en fonction de la longueur d'onde :	110
a) Excitation sélective du site Eu <sub>2</sub> :	110
b) Spectres d'excitation de la photoluminescence :	112
3) Etude du site Eu <sub>1</sub> :	113
a) Comparaison des sites Eu <sub>1</sub> pour différentes méthodes de dopage :	113
b) Etude en fonction de la polarisation :	114
c) Excitation résonante du site majoritaire :	115
4) Durée de vie du multiplet <sup>5</sup> D <sub>0</sub> :	117
<b>C) Efficacité des chemins d'excitation vers les sites Eu<sub>1</sub> et Eu<sub>2</sub> :</b>	<b>119</b>
1) Couplage "excitons libres-terre rare" :	119
2) Expression de la section efficace d'excitation effective pour de faibles densités d'excitation :	120
3) Section efficace d'excitation effective de la PL à 620nm :	124
a) Excitation bande à bande :	125
i) Courbes de saturation :	125
ii) Valeur des sections efficaces d'excitation effectives :	126
iii) Cas des échantillons dopés in situ :	128
b) Excitation d'énergie inférieure à celle de la bande interdite :	130
4) Concentrations relatives des différentes espèces :	131
a) Cas des échantillons implantés :	131
b) Excitation "en-dessous" de la bande interdite :	132
c) Proportion d'ions excitables de façon indirecte :	132
5) Possibles voies d'amélioration de l'efficacité d'excitation :	134
a) Influence des impuretés Zn, Mg et Si sur les propriétés du GaN :	135
b) Influence des codopants sur l'intensité de PL des ions Eu <sup>3+</sup> :	136
c) Influence des codopants sur l'efficacité d'excitation :	137
<b>D) Dynamiques d'excitation des différents sites :</b>	<b>139</b>
1) Etude à basse température suite à une excitation bande à bande :	139
a) Mise en évidence de dynamiques de PL différentes pour les sites Eu <sub>1</sub> et Eu <sub>2</sub> :	139
b) Origine du temps de montée :	141
2) Etude en température :	144
a) Excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite :	144
b) Excitation d'énergie inférieure à celle de la bande interdite :	145
<b>E) Extinction thermique de la luminescence des ions Eu<sup>3+</sup> :</b>	<b>147</b>
1) Transition <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> dans les échantillons implantés :	147
a) Extinction thermique de l'Eu <sub>2</sub> :	147
b) Extinction thermique de l'Eu <sub>1</sub> :	148
2) Transition <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> dans les échantillons dopés in situ :	149
<b>F) Conclusion et bilan :</b>	<b>150</b>

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter une étude comparative de la luminescence et des chemins d'excitation de celle-ci pour deux types d'échantillons de GaN dopés europium : d'une part, des couches minces implantées après croissance et d'autre part, des films de GaN dopés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  *in situ* par épitaxie par jets moléculaires.

## A) Description des échantillons :

### 1) Dopage durant la croissance :

Les échantillons de GaN : $\text{Eu}^{3+}$  dont le dopage a été effectué durant la croissance ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Pr. Steckl du laboratoire de nanoélectronique de l'Université de Cincinnati (Etats-Unis).

La technique d'épitaxie par croissance interrompue (Interrupted Growth Epitaxy ou IGE, [Munasinghe2005]) a été utilisée pour faire croître ces couches. Ce procédé, à la différence de l'épitaxie par jets moléculaires conventionnelle, où les flux des différents atomes sont simultanément introduits dans l'enceinte durant toute la durée de la croissance, consiste à laisser présent le flux de l'élément du groupe V durant toute la croissance tout en bloquant le flux de l'élément du groupe III de façon intermittente (Figure III-1). La croissance s'effectue uniquement durant les périodes où les deux groupes d'éléments sont présents dans la chambre. Cependant, en raison de l'exposition de la couche au seul flux d'azote pendant des intervalles de temps de l'ordre de quelques minutes, la croissance s'effectue dans des conditions où l'azote est en excédent par rapport à la stœchiométrie.

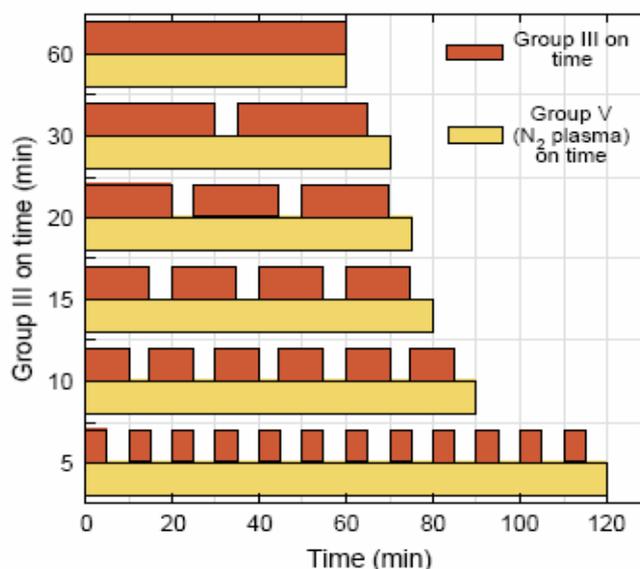


Figure III-1: Séquence d'ouverture des caches conduisant à la croissance d'échantillons de GaN : $\text{Eu}^{3+}$  (C. Munasinghe).

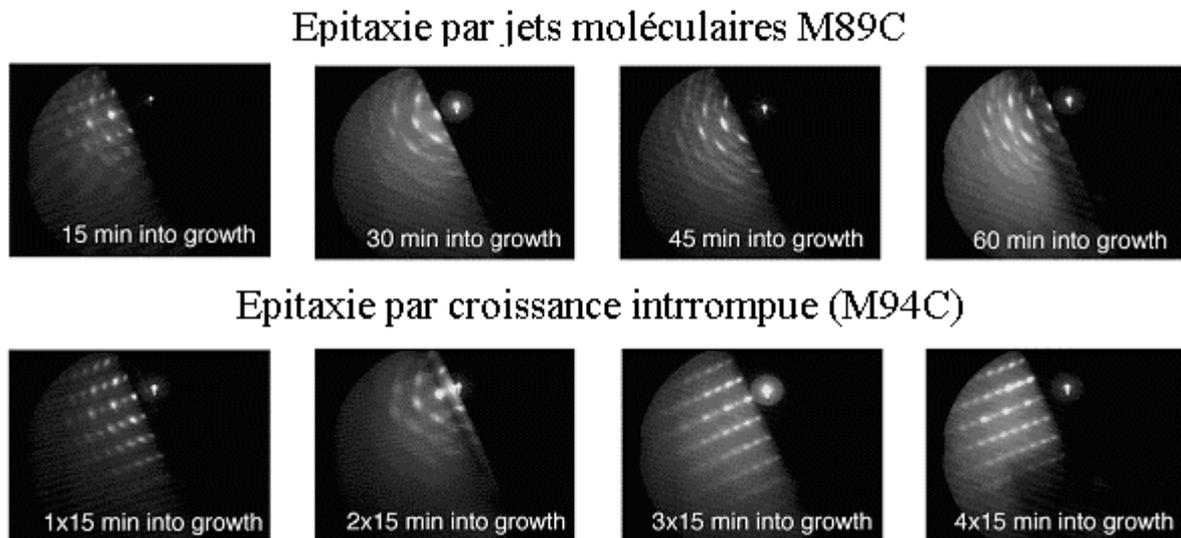
Le dépôt du nitrure de gallium a été réalisé sur un substrat de silicium maintenu à 650°C en portant les cellules d'évaporation à des températures de 895°C pour le gallium et de 470°C pour l'euporium. Le flux d'azote dans l'enceinte était fixé à 2.0 cm<sup>3</sup>.minute<sup>-1</sup> alors que la valeur de la puissance RF était stabilisée à 400 W. Avant la croissance, une fine couche tampon d'AlN de 10 nm d'épaisseur fut évaporée, de même qu'à la fin du dépôt dans le but de protéger la couche.

La Figure III-1 représente schématiquement les séquences des flux d'éléments III et V présents dans l'enceinte au cours du temps. Le flux d'élément III est interrompu pendant une durée de cinq minutes entre deux périodes de croissance (celle-ci est supposée n'avoir lieu que lorsque les flux de gallium et d'azote sont simultanément présents dans l'enceinte). Le temps effectif de croissance est d'une heure pour chaque échantillon. Le Tableau III-1 reprend les conditions respectives de croissance des six échantillons présentés sur cette Figure III-1.

GaN :Eu <sup>3+</sup> MBE	Durée d'ouverture et de fermeture de la source durant un cycle			Nb. de répétitions du cycle	Concentration (at. %) (SIMS)
	Groupe III ouvert	Groupe III fermé	Groupe V ouvert		
M 89C	60 min	0 min	60 min	1	0.4
M 93C	30 min	5 min	35 min	2	0.3
M 95C	20 min	5 min	25 min	3	0.35
M 94C	15 min	5 min	20 min	4	0.3
M 91C	10 min	5 min	15 min	6	0.4
M 90C	5 min	5 min	10 min	12	0.35

Tableau III-1 : Conditions de croissance des échantillons GaN :Eu<sup>3+</sup> (IGE).

Durant la croissance des échantillons, la rugosité de l'échantillon est contrôlée *in situ* grâce à la technique RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Celle-ci est basée sur la diffraction d'électrons de quelques dizaines d'électronvolts arrivant sur la surface de l'échantillon pendant la croissance avec un angle de quelques degrés. La surface de l'échantillon ainsi que les premiers plans atomiques vont alors agir comme un réseau de diffraction. Une figure de diffraction va donc pouvoir être réalisée et donner une indication de la qualité cristalline de l'échantillon. Une bonne qualité structurale entraînera l'enregistrement d'une figure de diffraction constituée d'un réseau de points. La Figure III-2 montre les figures de diffractions obtenues, d'une part, lors de l'épitaxie par jets moléculaires classique (M 89C) et d'autre part lors de l'épitaxie par croissance interrompue pour une durée d'ouverture du cache du groupe III durant un cycle de 15 minutes (M 94C). De ces figures de diffraction, nous pouvons conclure que la qualité cristalline peut être grandement améliorée lors d'une épitaxie par croissance interrompue.



**Figure III-2 : Figures d'interférences obtenues par RHEED à différentes étapes de la croissance des échantillons de GaN:Eu<sup>3+</sup> (C. Munasinghe).**

Cependant, il est important de garder à l'esprit la nécessaire présence de pièges pour que l'excitation non-résonante des ions Eu<sup>3+</sup> soit possible. Ainsi l'échantillon présentant la meilleure qualité cristalline (M 94C) n'est pas celui dont la luminescence est la plus intense. Au contraire, l'échantillon M 95C, dont la structure cristalline apparaît pourtant comme une des plus dégradées, est celui qui permet d'obtenir le signal de luminescence le plus important. Sur l'image (Figure III-3) de microscopie électronique en transmission (MET) nous pouvons en effet apercevoir de nombreux grains désorientés dont le diamètre change le long de l'axe c (axe de croissance). D'autres clichés mettent également en évidence des défauts planaires ainsi que des fautes d'empilement. L'état de surface est de plus très médiocre.



**Figure III-3 : Image MET de l'échantillon M95C (T. Wojtowicz).**

## 2) Dopage par implantation :

Les échantillons implantés dont nous allons étudier la luminescence ont été obtenus au sein du réseau européen RENIBEL. Des échantillons de GaN non dopés (dont la croissance avait eu lieu par épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (EPVOM ou MOCVD) dans les conditions décrites au chapitre I-A-3-c)) ont été implantés à l'Institut Technologique et Nucléaire (ITN) de Lisbonne (Portugal). Lors de l'implantation réalisée à température ambiante avec une dose égale à  $1 \times 10^{15}$  Eu.cm<sup>-2</sup>, l'énergie des ions europium incidents était fixée à 300 keV, leur direction étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon (géométrie de canalisation). La technique de rétrodiffusion Rutherford a permis d'obtenir le profil de dopage et a montré que ces conditions d'implantation entraînaient l'incorporation de 0.2 at.% d'ions europium à une profondeur de 80 nm. Cette profondeur est légèrement supérieure à celle calculée par le programme SRIM2003 (57 nm) en raison des effets de canalisation (Figure III-4).

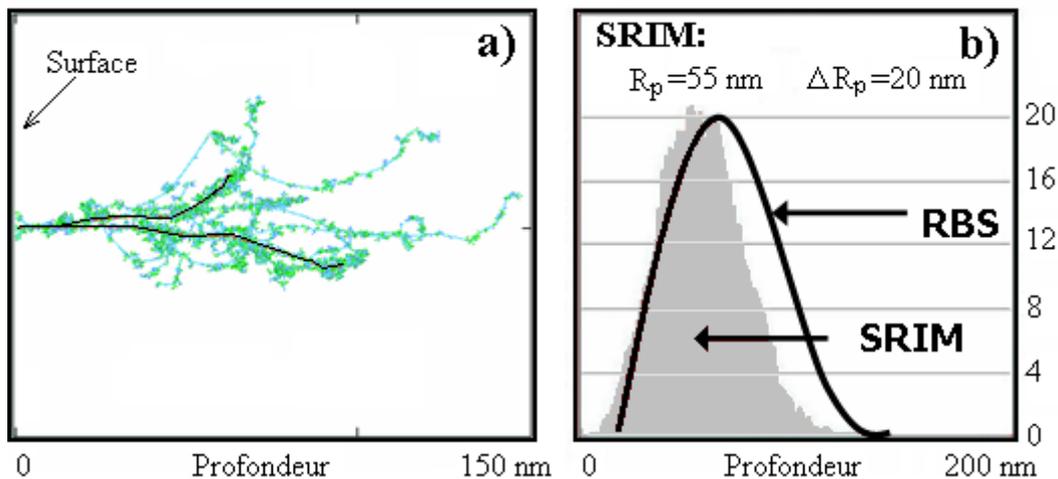


Figure III-4 : a) Cascades de collisions engendrées par l'implantation de deux ions Eu<sup>3+</sup> de 300keV calculées par SRIM2003, b) Profil de dopage calculé par SRIM2003 et mesuré par RBS (K. Lorentz).

Suite à la détérioration de la structure cristalline lors de cette implantation, un recuit a eu lieu entre 1000°C et 1300°C suivant les échantillons. Pour trois de ces échantillons, recuits à 1100, 1200 et 1300°C, une couche de protection d'AlN de 10 nm d'épaisseur avait été déposée avant implantation afin d'éviter la dissociation du GaN lors du recuit [Lorenz2004b]. Concernant l'échantillon recuit à 1000°C, une couche de GaN fut superposée à la couche implantée durant le recuit réalisé sous suppression d'azote. Pour les trois autres échantillons (ceux pour lesquels l'implantation avait eu lieu à travers une couche d'AlN), aucune protection supplémentaire ne fut nécessaire. Les conditions d'implantation des échantillons sont présentées dans le Tableau III-2.

Echantillon	Dose d'ions implantée	Energie d'implantation	Température d'implantation	Durée du recuit	Température de recuit	Couche protectrice
<b>GaN:Eu I 25</b>	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	300 keV	25°C	20 minutes	1300°C	AlN (10 nm)
<b>GaN:Eu I 24</b>	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	300 keV	25°C	20 minutes	1200°C	AlN (10 nm)
<b>GaN:Eu I 23</b>	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	300 keV	25°C	20 minutes	1100°C	AlN (10 nm)
<b>GaN:Eu I 48</b>	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	300 keV	25°C	120s	1000°C	GaN

Tableau III-2 : Paramètres d'implantation des échantillons de GaN dopés par l'ion europium Eu<sup>3+</sup>.

B) Mise en évidence de la présence de deux sites optiquement actifs pour l'ion Eu<sup>3+</sup> dans le GaN :

1) Etude en fonction du flux :

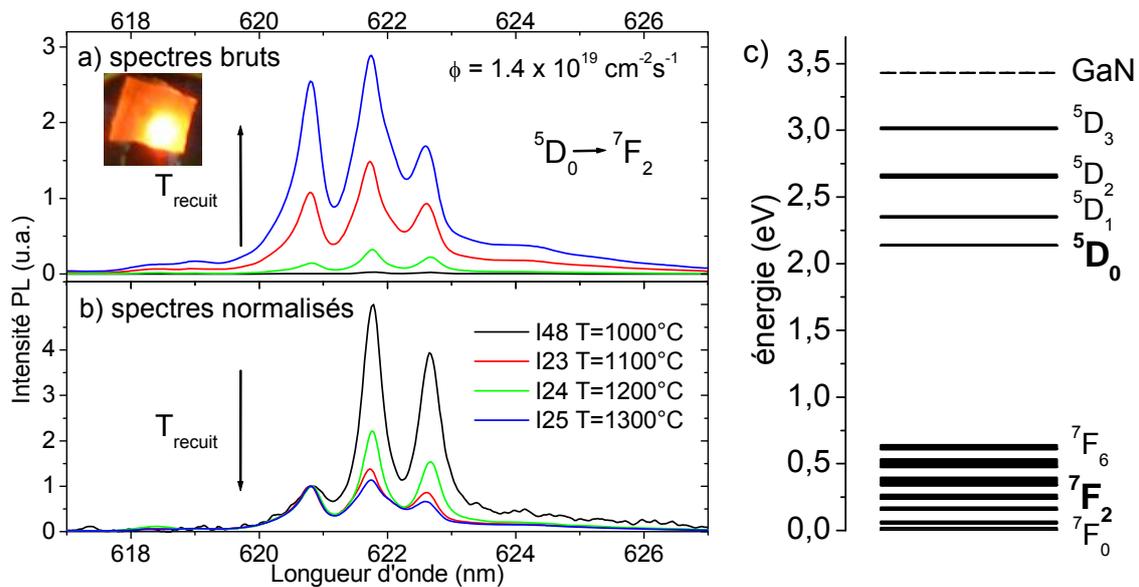
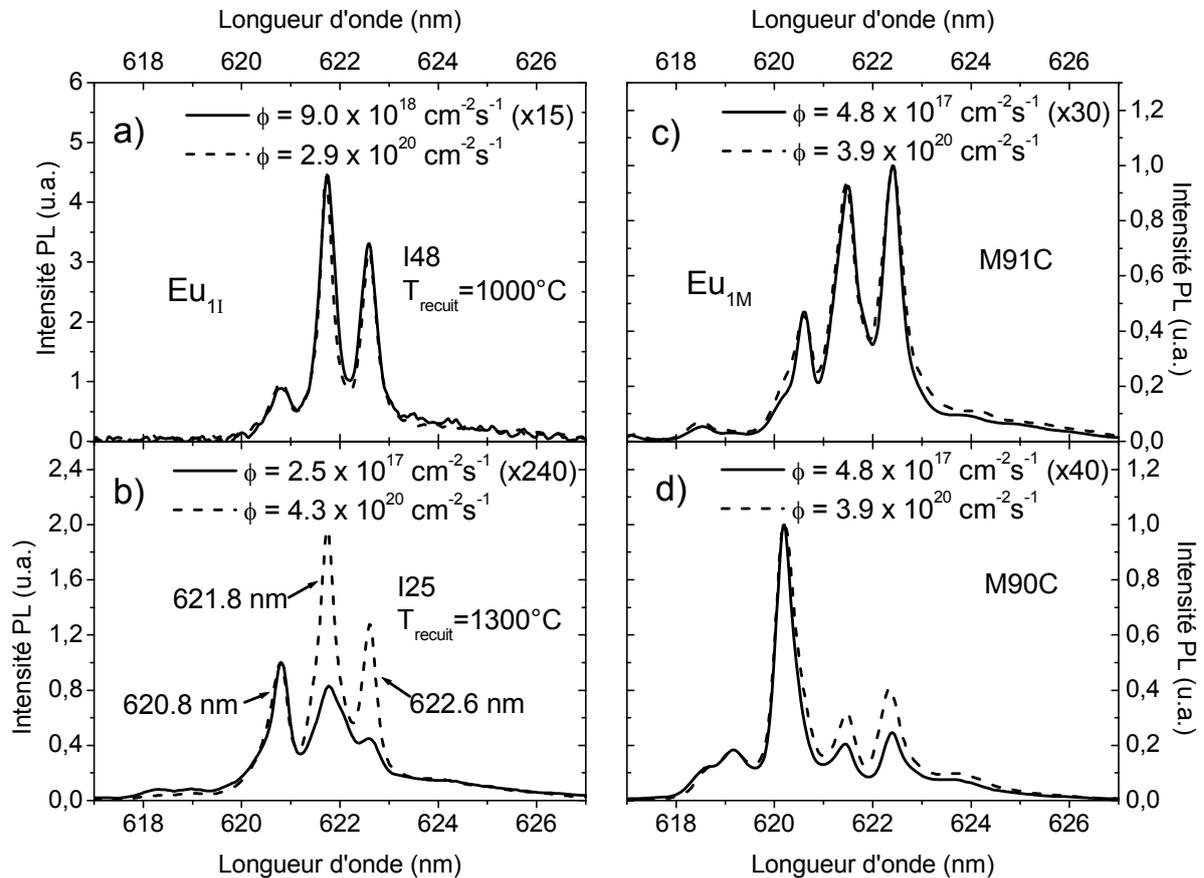


Figure III-5 : Spectres de PL a) bruts, b) normalisés sur le pic à 620.8 nm de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  enregistrés suite à une excitation à 325 nm à 10 K. c) Diagramme énergétique de l'ion Eu<sup>3+</sup>.

Nous avons enregistré, à basse température, les spectres de photoluminescence (PL) autour de 620 nm de la série d'échantillons implantés suite à une excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite (laser HeCd,  $\lambda_{\text{exc.}}=325$  nm).

Cette gamme de longueurs d'onde d'émission correspond aux transitions entre les sous-niveaux Stark des multiplets  $^5D_0$  et  $^7F_2$  de l'ion Eu<sup>3+</sup> (Figure III-5c)). Les spectres de PL

présentés sur la Figure III-5a) montrent une augmentation considérable (**x160**) de l'intensité de photoluminescence entre l'échantillon recuit à 1000°C (I48) et celui recuit à 1300°C (I25). Pour chacun de ces quatre spectres, nous observons toujours trois pics dont les intensités relatives varient fortement d'un échantillon à l'autre. Le changement de la forme des spectres de PL avec la température de recuit est mis en évidence par la normalisation de ces mêmes spectres sur le pic à 620.8 nm (Figure III-5b)). Nous voyons notamment que les raies pointant à 621.8 et 622.6 nm perdent de leur importance au profit de celle à 620.8 nm lorsque la température de recuit augmente. Pour comprendre cette modification des rapports entre les pics, nous avons réalisé la même expérience de PL pour différentes valeurs du flux de photons. Une sélection des spectres ainsi obtenus pour des densités d'excitation différentes est présentée sur les Figure III-6a) et Figure III-6b).



**Figure III-6 : Spectres de PL obtenus à 10 K lors d'une excitation bande à bande ( $\lambda=325$  nm) pour différentes densités d'excitation pour des échantillons implantés a) I48 et b) I25 mais également pour des échantillons dopés *in situ* c) M91C et d) M90C.**

Ces spectres de PL sont une nouvelle fois normalisés sur le pic à 620.8 nm pour mettre en relief les changements de forme des spectres avec la densité d'excitation. Cette variation de forme est visible dans le cas de l'échantillon I25 ( $T_{\text{recuit}}=1300^\circ\text{C}$ ) sur la Figure III-6b), mais n'existe pas (Figure III-6a)) pour l'échantillon recuit à 1000°C (I48). Une explication de cette

différence de comportement en fonction du flux de photons réside dans le fait que l'échantillon recuit à  $1000^\circ\text{C}$  ne possède qu'un seul centre optiquement actif que nous appellerons  $\text{Eu}_{1\text{I}}$ . Au contraire, pour l'échantillon I25, la luminescence provient à la fois du site  $\text{Eu}_{1\text{I}}$  mais également d'un second centre optiquement actif que nous dénommerons  $\text{Eu}_{2\text{I}}$ .

Pour l'échantillon I25, à mesure que la densité d'excitation augmente, l'intensité des pics à 621.8 nm et 622.6 nm croît relativement à celle du pic à 620.8 nm. Le spectre de PL semble tendre, pour un flux de photons très élevé, vers le spectre de l' $\text{Eu}_{1\text{I}}$ . Nous pouvons ainsi comprendre que le spectre des ions  $\text{Eu}_{2\text{I}}$  apparaît pour les faibles flux de photons alors que pour les fortes densités d'excitation, la luminescence de ces ions  $\text{Eu}_{2\text{I}}$  sature. C'est pourquoi, à flux de photons élevé, la luminescence de l' $\text{Eu}_{1\text{I}}$  domine car cette dernière ne sature pas.

Il est important de noter que cette combinaison de deux centres  $\text{Eu}_{1\text{I}}$  et  $\text{Eu}_{2\text{I}}$  a été observée dans tous les autres échantillons implantés, la seule différence résidant dans les proportions relatives de chacune de ces deux espèces qui varient d'un échantillon à l'autre.

Nous pouvons remarquer sur les Figure III-6c) et Figure III-6d) que ces caractéristiques spectroscopiques se retrouvent dans le cas des échantillons dopés *in situ*. Pour cette série d'échantillons, il existe de nouveau un échantillon (M91C) dont la forme du spectre de PL ne varie pas avec la densité d'excitation. Le seul site optiquement actif de cet échantillon sera désigné par l'appellation  $\text{Eu}_{1\text{M}}$ . Le changement de forme du spectre de PL de l'échantillon M90C en fonction du flux de photons peut être interprété de manière analogue à celui de l'échantillon I25. Dans ce cas encore (et pour tous les échantillons de  $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$  obtenus par dopage *in situ*), deux centres participent à la luminescence. A la luminescence du site  $\text{Eu}_{1\text{M}}$  vient s'ajouter celle d'un deuxième centre  $\text{Eu}_{2\text{M}}$  possédant un pic caractéristique aux courtes longueurs d'onde (620.2 nm) et dont la luminescence sature à faible flux.

Ces premières études spectroscopiques montrent donc l'existence de deux types de sites optiquement actifs dans chacun des échantillons, et ce indépendamment de la technique de dopage. L'évolution de la forme des spectres de la Figure III-6 peut dorénavant être comprise en considérant ces deux sites  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  dont les luminescences respectives saturent pour des gammes de flux très différentes.

Le site commun ( $\text{Eu}_1$ ) à chaque série d'échantillons ( $\text{Eu}_{1\text{I}}$  pour les échantillons implantés et  $\text{Eu}_{1\text{M}}$  dans le cas des échantillons dopés *in situ* par IGE) a une luminescence qui ne sature pas (ou très peu) dans la gamme de flux de photons utilisée et un spectre d'émission dominé par des pics aux grandes longueurs d'onde (Figure III-6a) et Figure III-6c)). Le deuxième site ( $\text{Eu}_{2\text{I}}$  ou  $\text{Eu}_{2\text{M}}$ ), qui est présent dans tous les échantillons (à l'exception du I48

et du M91C), se distingue quant à lui par une saturation de sa luminescence dès que le flux de photons est de l'ordre de  $10^{18}$ - $10^{19}$  cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et par une émission aux courtes longueurs d'onde. À faible flux de photons, le spectre de PL des échantillons de GaN :Eu<sup>3+</sup> est donc dominé par la luminescence de ce second site Eu<sub>2</sub>. Cependant, à mesure que la densité d'excitation croît, la luminescence totale de ces échantillons provient majoritairement des ions Eu<sub>1</sub> du fait de la saturation de la PL lié au second site Eu<sub>2</sub>.

Au cours des prochains paragraphes, nous allons nous attacher à mieux comprendre les caractéristiques spectroscopiques de ces deux sites notamment par une étude en fonction de la longueur d'onde d'excitation ou encore par une étude détaillée du phénomène de saturation de la luminescence du second site.

## 2) Etude en fonction de la longueur d'onde :

### a) Excitation sélective du site Eu<sub>2</sub> :

L'utilisation de photons incidents d'énergie inférieure celle de la bande interdite permet, sous certaines conditions, d'exciter sélectivement un certain type d'ions Eu<sup>3+</sup>. Ainsi lorsqu'un laser Ar<sup>+</sup> à 514 nm est utilisé dans des gammes de flux de photons faibles ( $<10^{19}$  cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), nous excitions sélectivement le second centre Eu<sub>2</sub>. Le spectre d'émission pour les échantillons implantés (Eu<sub>2I</sub>) et dopés *in situ* (Eu<sub>2M</sub>) est présenté sur la Figure III-7.

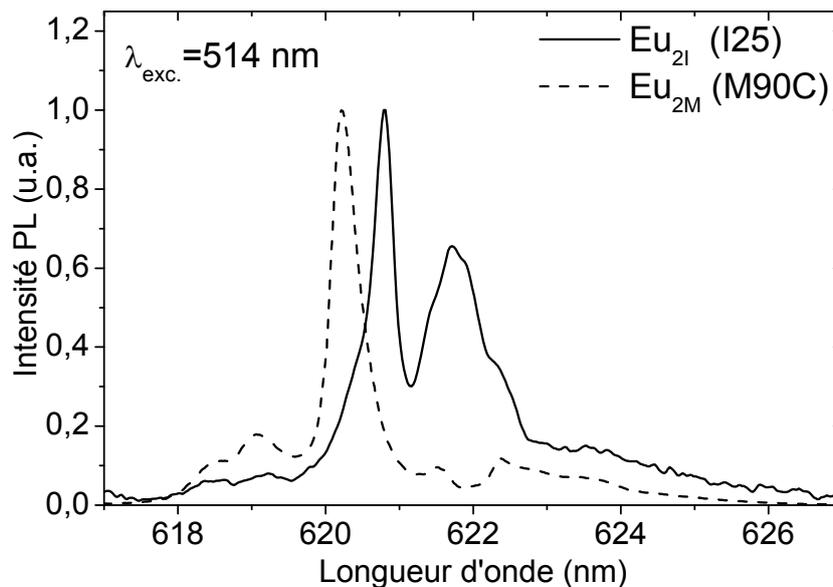


Figure III-7 : Spectres de PL des centres Eu<sub>2I</sub> et Eu<sub>2M</sub> obtenus lors d'une excitation non-résonante avec  $\lambda_{exc}=514$  nm avec densité d'excitation  $\phi=10^{19}$  cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Il est particulièrement intéressant de constater que la combinaison de ces spectres de PL avec le spectre de PL de l' $\text{Eu}_{11}$  associé permet de reconstruire, avec un accord quasi-parfait, les spectres de PL de tous les échantillons quelles que soient les conditions de densité d'excitation et ce malgré les différences spectrales importantes que ces variations de flux de photons incidents peuvent entraîner. Un exemple de reconstruction est proposé sur la Figure III-8 pour l'échantillon I24. Sur cette figure, le spectre de PL de l' $\text{Eu}_{11}$  enregistré dans l'échantillon I48 (Figure III-6a)) est combiné avec celui de l' $\text{Eu}_{21}$  de la Figure III-7 qui a été quant à lui enregistré dans l'échantillon I25. Le fait que la reconstruction d'un spectre de PL d'un échantillon donné (ici I24) soit possible à partir des spectres de PL des ions  $\text{Eu}_{11}$  et  $\text{Eu}_{21}$  enregistrés dans des échantillons différents montre bien que les spectres des centres  $\text{Eu}_{11}$  et  $\text{Eu}_{21}$  sont communs à tous les échantillons implantés. La même conclusion s'applique également au cas des échantillons dopés *in situ*.

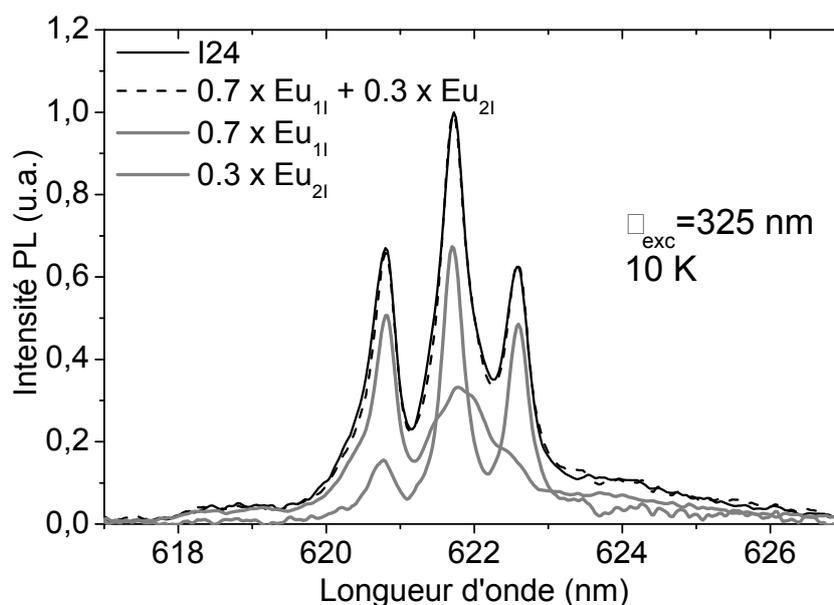


Figure III-8 : Reconstruction d'un spectre de PL de l'échantillon I24 enregistré suite à une excitation bande à bande.

En outre, le spectre de l'échantillon I24 a été enregistré suite à une excitation au dessus du gap alors que le spectre de l' $\text{Eu}_2$ , utilisé pour la reconstruction, a été quant à lui enregistré suite à une excitation "en-dessous" de la bande interdite ( $\lambda_{\text{exc.}}=514$  nm, Figure III-7). Ceci implique que c'est le même spectre des ions  $\text{Eu}_2$  qui apparaît lors d'une excitation "au-dessus" ou "en dessous" de la bande interdite. Ce résultat n'est pas anodin puisqu'il semble indiquer que les mêmes ions peuvent être excités à la fois "au-dessus" et "en-dessous"

de la bande interdite. La seule distinction notable sera alors liée à l'efficacité des différents chemins d'excitation comme nous le verrons au paragraphe suivant.

### b) Spectres d'excitation de la photoluminescence :

L'équipe de l'Université de Strathclyde à Glasgow (qui était également membre du réseau européen RENIBEL) a réalisé des études d'excitation de la photoluminescence (PLE) à basse température sur les mêmes échantillons que ceux étudiés dans ce mémoire. Le montage utilisé comprend une lampe Xénon de 1000W ainsi que deux monochromateurs (le premier servant à sélectionner la longueur d'onde d'excitation et le deuxième pour la détection). Un système de lentilles focalise le faisceau incident au niveau de l'échantillon sur une surface d'environ 2x5 mm<sup>2</sup>. Une puissance lumineuse de 0.6 mW permet donc d'atteindre des flux de photons de l'ordre de 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> ce qui correspond à des valeurs très inférieures à celles de nos expériences laser.

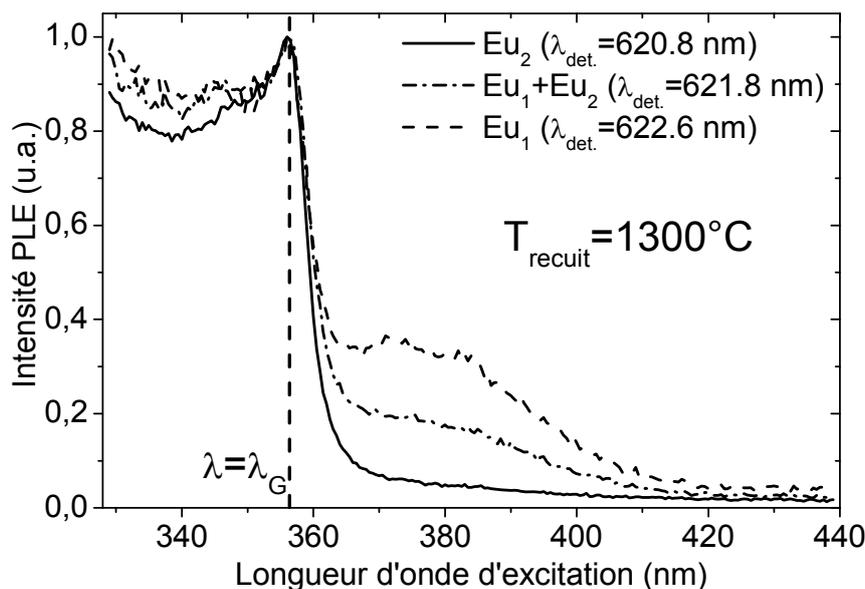


Figure III-9 : Spectres de PLE pour des énergies voisines de celle de la bande interdite (K. Wang).

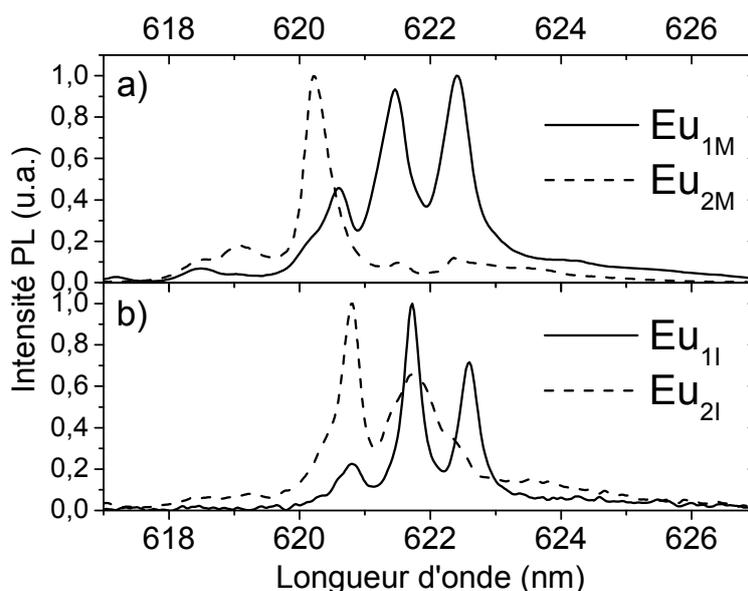
Les spectres de PLE (Figure III-9) ont été détectés pour des longueurs d'onde d'excitation non-résonantes comprises entre 330 nm et 440 nm (énergies voisines de la valeur de la bande interdite) et pour des longueurs d'onde de détection correspondant aux trois pics présents sur les spectres de PL de ces échantillons (Figure III-6) [Wang2005]. Comme nous l'avons vu au cours de la discussion précédente, certains de ces pics sont spécifiques aux différents sites optiquement actifs présents dans les échantillons implantés. Le premier pic est caractéristique de la luminescence de l'Eu<sub>2</sub> tandis que le troisième pic est quant à lui associé à

l' $\text{Eu}_1$ . Alors que le spectre de PLE associé à l' $\text{Eu}_2$  (celui détecté à 620.8nm) nous permet d'observer que l'excitation du second site n'est efficace que pour des énergies supérieures à celle de la bande interdite, celui de l' $\text{Eu}_1$  (détecté à 622.6 nm) nous renseigne sur le fait que le piège associé à l'ion  $\text{Eu}_1$  possède au contraire une bande d'absorption très prononcée pour les énergies légèrement inférieures à celle de la bande interdite. Le spectre de PLE détecté à 621.8 nm est quant à lui une combinaison des spectres de PLE relatifs aux deux sites.

### 3) Etude du site $\text{Eu}_1$ :

#### a) Comparaison des sites $\text{Eu}_1$ pour différentes méthodes de dopage :

Deux types de sites,  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$ , sont donc présents à la fois dans les échantillons implantés et dopés *in situ*. Nous allons maintenant comparer les deux sites  $\text{Eu}_1$  présents dans les deux types d'échantillons.



**Figure III-10 : Comparaison des spectres de l' $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  pour les échantillons implantés et dopés *in situ* suite à une excitation bande à bande.**

La Figure III-10 montre les spectres  $\text{Eu}_{1I}$  et  $\text{Eu}_{1M}$  ainsi que les spectres associés au second site  $\text{Eu}_2$ . Nous pouvons remarquer une similitude importante entre les deux spectres  $\text{Eu}_{1I}$  et  $\text{Eu}_{1M}$  alors que les spectres d' $\text{Eu}_2$  sont très différents et présentent un élargissement prononcé témoin d'un environnement perturbé. Non seulement nous observons trois pics pour les spectres  $\text{Eu}_{1I}$  et  $\text{Eu}_{1M}$  mais, de plus, l'éclatement des sous-niveaux Stark du multiplet  ${}^7F_2$

est très comparable. Ces similitudes indiquent que le champ cristallin autour des ions Eu<sub>1</sub> doit être identique dans les deux types d'échantillons.

La levée de dégénérescence totale ou partielle d'un multiplet en un certain nombre de sous-niveaux-Stark est donnée, pour une valeur donnée du moment total J, par la symétrie locale [Henderson1989]. En particulier pour la symétrie C<sub>3v</sub>, la levée de dégénérescence d'un multiplet de J égal à 2 (comme dans le cas du multiplet <sup>7</sup>F<sub>2</sub>) donne lieu à l'apparition de trois sous-niveaux Stark (Chapitre II-C-4). Or, la substitution du gallium par un ion europium entraîne son insertion dans un site de symétrie C<sub>3v</sub> (qui est celle du site d'incorporation du gallium dans un cristal hexagonal de GaN). L'observation de trois pics pour la transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> des ions Eu<sub>1</sub> semble indiquer que ces ions se trouvent en site substitutionnel du gallium dans les deux types d'échantillons. Cependant, nous constatons que l'importance relative des différentes transitions entre sous-niveaux Stark est différente d'un type d'échantillon à l'autre.

#### b) Etude en fonction de la polarisation :

Nous avons tenté de vérifier si les différences d'intensité de ces pics entre l'Eu<sub>1I</sub> (implantation) et l'Eu<sub>1M</sub> (dopage *in situ*) ne pouvaient être dues à des effets de polarisation. En effet, pour mieux comprendre les forces de transitions entre sous-niveaux Stark, il est nécessaire de faire appel à la théorie des groupes. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, chaque type de transition est régi par des règles de sélection spécifiques. La transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> étant de nature dipolaire électrique, le Tableau II-4 rappelle les états de polarisation pouvant être associés à une transition donnée entre sous-niveaux Stark d'un ion Eu<sup>3+</sup> placé en symétrie C<sub>3v</sub>.

Sur les trois transitions dipolaires électriques provenant du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> vers les trois sous-niveaux Stark issus du multiplet <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, deux sont polarisées σ (c'est-à-dire ont un champ électrique associé perpendiculaire à l'axe optique c) et la troisième transition est polarisée π. Dans toutes nos expériences, la détection du signal de PL est effectuée perpendiculairement à la surface de l'échantillon (soit parallèlement à l'axe optique qui correspond également à l'axe cristallographique c). La logique voudrait donc que seules deux raies polarisées σ soient visibles sur les spectres du site Eu<sub>1</sub>. Pour comprendre l'origine du troisième pic, nous avons enregistré différents spectres de PL en désaxant la détection par rapport à la normale à l'échantillon (axe optique) et en utilisant un polariseur. Le fait d'introduire un angle de plusieurs dizaines de degrés entre l'axe de détection et l'axe optique du GaN devrait favoriser

l'expression de la composante  $\pi$ , l'utilisation d'un polariseur ayant pour objectif de permettre une sélection des composantes  $\sigma$  ou  $\pi$  de l'émission de la terre rare.

Nous avons constaté que tous les spectres enregistrés en utilisant des géométries de détection très variées étaient identiques, autrement dit que les spectres d'émission n'étaient pas polarisés. Ceci peut, sans doute, s'expliquer par la nature polycristalline des échantillons (Figure III-3). Le spectre de PL détecté correspond alors à un spectre moyenné sur l'ensemble des spectres de PL relatifs à des ions  $\text{Eu}^{3+}$  incorporés en symétrie  $C_{3v}$  dans différents micro-cristaux dont l'axe optique présente une direction aléatoire.

### c) Excitation résonante du site majoritaire :

Les spectres présentés précédemment correspondent tous à une excitation non-résonante, que ce soit "au-dessus" ou "en-dessous" de la bande interdite. L'encart de la Figure III-11 présente le spectre d'excitation de la PL pour des énergies d'excitation voisines de celle de la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (autour de 470 nm). Ce spectre de PLE ne comporte qu'un seul pic à 471.2 nm. Cette longueur d'onde d'excitation, résonante avec la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  des ions  $\text{Eu}^{3+}$  (Figure III-5c), nous a permis d'enregistrer le spectre de PL présenté sur la Figure III-11. Ce spectre de PL obtenu en excitation résonante est identique au spectre de PL de l' $\text{Eu}_1$  obtenu suite à une excitation non-résonante. L'excitation résonante des ions  $\text{Eu}_2$ , quant à elle, n'est pas détectable quelle que soit la longueur d'onde d'excitation.

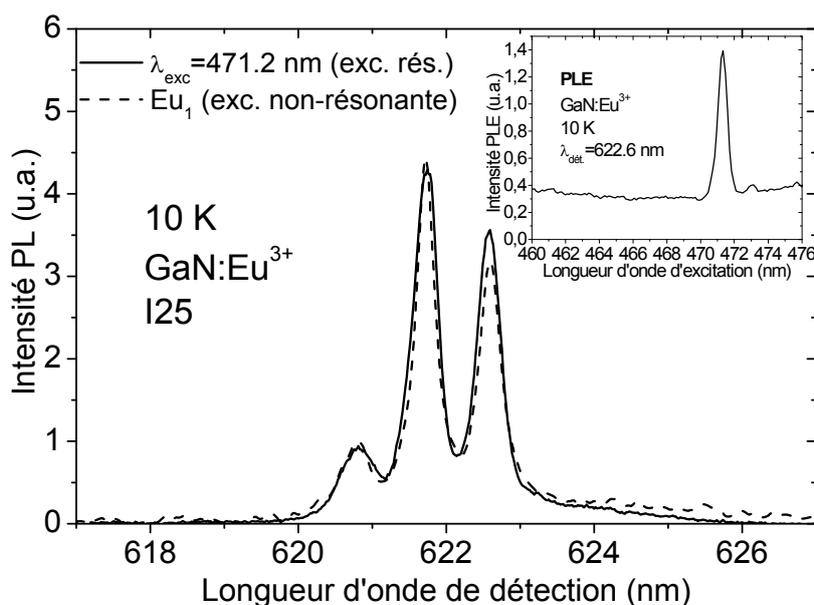


Figure III-11 : Comparaison du spectre de PL obtenu lors d'une excitation résonante avec celui de l' $\text{Eu}_1$  (excitation non-résonante). L'encart montre le spectre de PLE détecté à 622.6 nm) pour des énergies d'excitation voisines de celle de la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ .

L'excitation résonnante qui excite tous les ions Eu<sup>3+</sup> montre donc qu'il existe un site majoritaire et que le site Eu<sub>1</sub> est identique à ce site majoritaire. Ce site principal est, comme nous l'avons déjà évoqué à plusieurs reprises, le site substitutionnel du gallium. L'obtention de spectres de PL identiques pour les ions Eu<sub>1</sub> et pour les ions en sites substitutionnels semble donc confirmer l'hypothèse d'une incorporation du site Eu<sub>1</sub> en substitution du gallium.

Le résultat précédent, mis en évidence pour les échantillons implantés, a été confirmé pour les échantillons dopés *in situ* par l'équipe du Pr. Dierolf de l'Université de Lehigh (Etats-Unis [Dierolf2004b]) grâce à une technique spectroscopique combinant excitation et émission (CEES : Combined Emission Excitation Spectroscopy) [Dierolf2004a]. Cette méthode utilisant un laser à colorant dont la longueur d'onde varie autour de 580 nm (correspondant à une excitation résonnante de la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ) a permis d'identifier, dans la même série d'échantillons que celle dont nous avons fait l'étude, plus de six sites optiquement actifs pour les ions europium dans le nitrure de gallium. Il n'existe cependant qu'un seul site largement majoritaire dans tous les échantillons de cette série que nous pouvons raisonnablement associer au site substitutionnel du gallium. Le spectre de PL relatif à ce site majoritaire excité de façon résonnante est de nouveau identique à celui que nous avons obtenu pour l'Eu<sub>1M</sub> lors d'une excitation non-résonnante.

Il semble donc qu'indifféremment de la technique de dopage, le site Eu<sub>1</sub> soit équivalent au site substitutionnel du gallium. La similitude des spectres de PL des sites Eu<sub>1I</sub> et Eu<sub>1M</sub>, que nous avons observée précédemment, s'explique donc par le fait qu'il s'agit bien du même site d'incorporation quel que soit le type d'échantillon.

Une question peut toutefois être soulevée dès à présent : comment est-il possible que l'ion Eu<sup>3+</sup> incorporé en site substitutionnel puisse être excité de façon indirecte ? Nous avons vu dans le chapitre II pour l'erbium et le thulium, que les ions isolés, majoritaires et en site substitutionnel, ne pouvaient pas être excités de façon non-résonnante. En effet, dans le modèle d'excitation non-résonnante des terres rares par transfert d'énergie lors de la recombinaison non-radiative d'un exciton piégé, l'existence d'un piège est requise. Or, des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité ont montré [Filhol2004] que l'incorporation d'une terre rare en site substitutionnel du gallium ne créait pas de niveau piège à l'intérieur de la bande interdite.

Un modèle de piège (créé par un défaut ou une impureté par exemple) situé dans le voisinage de la terre rare en site substitutionnel sans être dans son environnement immédiat pourrait toutefois expliquer la possibilité d'une excitation indirecte. Le piège en question devrait en effet être suffisamment distant pour ne pas perturber l'environnement cristallin tout

en restant assez proche pour que le transfert d'énergie puisse s'opérer. Nous verrons par la suite que cette hypothèse se trouve confirmée par des études de saturation de la luminescence.

Le cas du site de l' $\text{Eu}_2$  est plus complexe. Bien qu'ayant un spectre de PL différent d'une méthode de dopage à une autre (implantation ou dopage *in situ*), il existe de fortes similarités entre les sites  $\text{Eu}_2$  apparaissant lors du dopage du GaN par ces deux techniques notamment une saturation à bas flux de photons et un environnement perturbé. La présence d'un défaut proche faisant office de piège de porteurs pourrait être responsable de ces deux observations. En effet, l'existence d'un défaut (impureté, lacune, dislocation...) dans l'environnement immédiat de l'ion  $\text{Eu}_2$  pourrait permettre un couplage important entre la terre rare et l'exciton piégé et entraîner un transfert d'énergie efficace mais aussi briser la symétrie locale du site et causer un élargissement inhomogène des raies de l' $\text{Eu}_2$  tel que nous l'observons sur les spectres de PL (figure III-10). Plusieurs études ont suggéré la présence d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  en site interstitiel dans le nitrure de gallium ([Hommerich2003], [Nyein2003]), cela pourrait également être le cas pour le site  $\text{Eu}_2$  bien qu'aucune preuve expérimentale n'existe pour le moment.

#### 4) Durée de vie du multiplet $^5\text{D}_0$ :

Nous avons également mesuré la durée de vie du niveau  $^5\text{D}_0$  de ces différents types d'ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé un laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$  fonctionnant en régime impulsif à 1.064  $\mu\text{m}$  triplé en fréquence. Le faisceau laser à 355 nm (d'une largeur temporelle de l'ordre de 9 ns) permet donc une excitation "au-dessus" de la bande interdite du GaN.

Comme nous l'avons vu précédemment, la luminescence résultant de cette excitation bande à bande provient des deux types de sites  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$ . Certaines précautions peuvent cependant être prises pour exciter sélectivement l'un des deux sites et ainsi mesurer la durée de vie du multiplet  $^5\text{D}_0$  relative à ce même centre. Ainsi, en choisissant avec soin la longueur d'onde de détection (620.2 nm pour l' $\text{Eu}_{2M}$ , 620.8 nm pour l' $\text{Eu}_{2L}$ , 620.4 nm pour l' $\text{Eu}_{1M}$  et 622.6 nm pour l' $\text{Eu}_{1L}$ ) et la densité d'excitation (faible pour l' $\text{Eu}_2$  et plus élevée pour l' $\text{Eu}_1$ ) il est possible d'enregistrer une luminescence provenant quasiment exclusivement (>90%) d'un seul des deux sites. Les déclinés de PL obtenus pour le site  $\text{Eu}_1$  dans différents échantillons implantés sont présentés sur la Figure III-12 alors que le Tableau III-3 répertorie les valeurs obtenues lors des procédures d'ajustement de ces mêmes déclinés pour les deux sites.

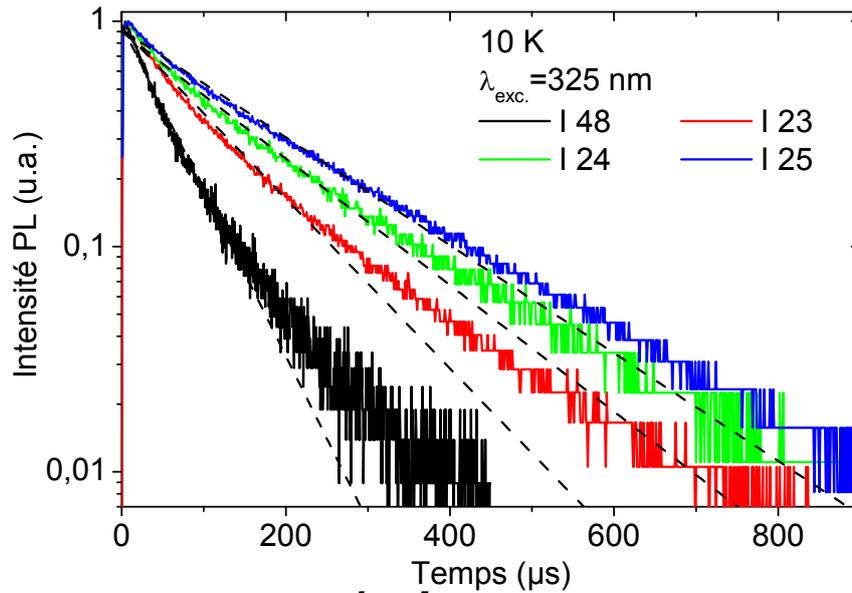


Figure III-12 : Déclins de PL de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  pour le site  $\text{Eu}_1$  des échantillons de GaN implantés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Les traits pointillés représentent l'ajustement obtenu avec une exponentielle simple.

Il n'est pas toujours possible d'ajuster les déclins en utilisant une simple exponentielle décroissante (traits pointillés sur la Figure III-12). Nous avons alors eu recours à une somme de deux exponentielles décroissantes pour reproduire les déclins ce qui permet de calculer une durée de vie effective selon la relation suivante:

$$\tau_{\text{eff}} = \int_0^{\infty} \frac{I(t)}{I(0)} dt \quad \text{Équation III-1}$$

Echantillon	$\text{Eu}_1$		$\text{Eu}_2$	
	10 K	300 K	10 K	300 K
I 48 ( $T_{\text{recuit}}=1000^\circ\text{C}$ )	60 $\mu\text{s}$	55 $\mu\text{s}$	--	--
I 23 ( $T_{\text{recuit}}=1100^\circ\text{C}$ )	140 $\mu\text{s}$	115 $\mu\text{s}$	--	--
I 24 ( $T_{\text{recuit}}=1200^\circ\text{C}$ )	190 $\mu\text{s}$	175 $\mu\text{s}$	--	--
I 25 ( $T_{\text{recuit}}=1300^\circ\text{C}$ )	220 $\mu\text{s}$	210 $\mu\text{s}$	205 $\mu\text{s}$	100 $\mu\text{s}$
M 90C	260 $\mu\text{s}$	225 $\mu\text{s}$	180 $\mu\text{s}$	75 $\mu\text{s}$
M 91C	270 $\mu\text{s}$	250 $\mu\text{s}$	--	--
M 95C	210 $\mu\text{s}$	205 $\mu\text{s}$	145 $\mu\text{s}$	60 $\mu\text{s}$

Tableau III-3 : Valeur des durées de vie du multiplet  ${}^5D_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Certaines valeurs de durée de vie de  ${}^5D_0$  pour l'ion  $\text{Eu}_2$  manquent car pour ces échantillons, il n'était pas possible d'obtenir des déclins fiables, c'est-à-dire dépourvus de luminescence des ions  $\text{Eu}_1$ .

Le Tableau III-3 montre que la température de recuit a une influence très importante sur la durée de vie de  ${}^5D_0$ , celle-ci variant de 60  $\mu\text{s}$  à 220  $\mu\text{s}$  lorsque la température de recuit s'élève de 1000°C à 1300°C. Cette augmentation de durée de vie peut s'expliquer par la disparition de centres non-radiatifs (défaut) proches de la terre rare. La terre rare excitée peut

en effet transférer son énergie vers ces centres non-radiatifs, ce qui réduit la durée de vie du niveau excité (ici  $^5\text{D}_0$ ). Dans les échantillons implantés, la durée de vie est quasiment identique pour les ions  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  alors que dans les échantillons dopés *in situ* la durée de vie paraît réduite pour l' $\text{Eu}_2$ . Ce résultat est à rapprocher du fait que l'environnement des ions  $\text{Eu}_2$  est perturbé et possède donc certainement des défauts susceptibles de faire chuter la durée de vie. Enfin, la température a un effet très limité sur la durée de vie de l' $\text{Eu}_1$ , au contraire des ions  $\text{Eu}^{3+}$  insérés dans le site  $\text{Eu}_2$  dont la durée de vie chute fortement entre 10 et 300 K. De nouveau, la présence de défauts proches des ions  $\text{Eu}_2$  permet de penser que des processus non-radiatifs activés thermiquement viennent affecter la luminescence des ions  $\text{Eu}_2$  à mesure que la température augmente.

Ces valeurs sont conformes à celles trouvées dans la littérature. En effet, différents auteurs ont également mesuré une durée de vie d'environ 200-250  $\mu\text{s}$  pour le multiplet  $^5\text{D}_0$  de l'euporium dans le cas de couches minces de  $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$  ([Hommerich2003], [Lee2004], [Nyein2003]). Dans les boîtes quantiques de  $\text{GaN}/\text{AlN}$  dopées  $\text{Eu}^{3+}$ , cette même durée de vie est significativement plus longue et prend des valeurs comprises entre  $\sim 300$  et  $\sim 400$   $\mu\text{s}$  selon le taux de dopage [Andreev2006c].

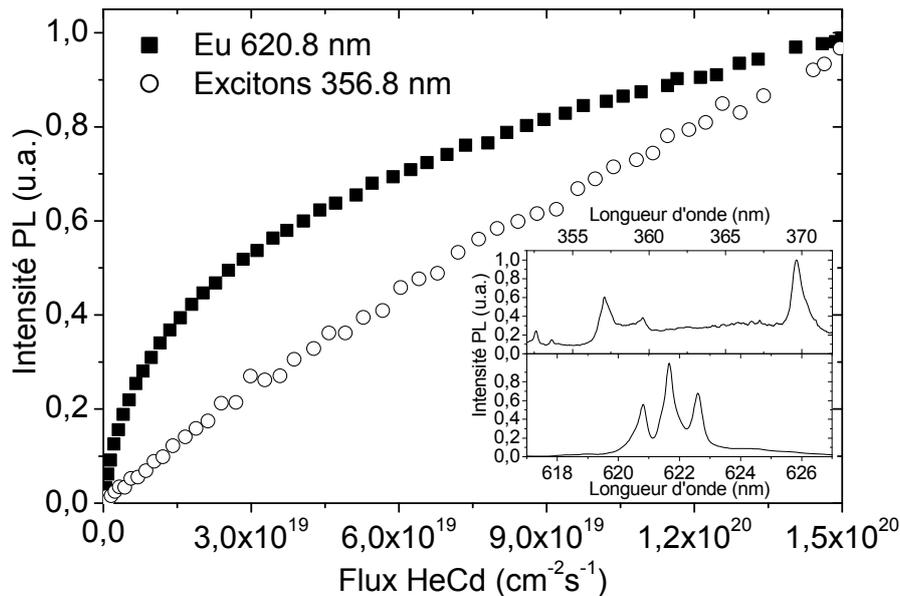
## C) Efficacité des chemins d'excitation vers les sites $\text{Eu}_1$ et $\text{Eu}_2$ :

### 1) Couplage "excitons **libres-terre rare**" :

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I-B-3, plusieurs modèles sont susceptibles d'expliquer, au moins partiellement, les mécanismes d'excitation de la luminescence des terres rares suite à une excitation non-résonante. Le plus répandu reste celui faisant intervenir un transfert d'énergie par interaction multipolaire. C'est également le modèle que nous privilégierons car il permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'excitation de toutes les terres rares (à la différence du modèle impliquant un transfert de charge par exemple).

Deux types d'excitons peuvent être impliqués dans ce processus d'excitation de la luminescence de l'euporium, à savoir les excitons libres et ceux liés à un piège. Identifier la catégorie d'excitons prenant part au processus de transfert d'énergie vers la terre rare est fondamental. En effet, suivant le type d'exciton entrant en jeu dans le transfert d'énergie, ce transfert sera précédé ou non d'une étape de capture des porteurs libres sur un piège.

Pouvons-nous observer un transfert d'énergie entre un **exciton libre** et la terre rare ? Cette question du couplage entre les excitons libres et la terre rare a déjà été abordée par de nombreux auteurs dans le cas du dopage du silicium et de la silice enrichie en silicium par l'ion erbium [Kik2000], [Gusev2001], [Fujii2004]. Différentes expériences ont montré une nette corrélation entre les populations d'excitons libres et d'ions erbium excités (Chapitre I-B-3-a). Nous nous sommes donc intéressés à la variation de la PL liée aux excitons libres ainsi qu'à la PL liée aux ions Eu<sup>3+</sup> en fonction de la densité d'excitation.



**Figure III-13 : Comparaison des courbes de saturation de la PL des ions Eu<sup>3+</sup> et des excitons libres. L'encart présente le spectre d'émission des excitons libres et des ions Eu<sup>3+</sup> autour de 620 nm.**

Les résultats de cette expérience, présentés sur la Figure III-13, montrent que la PL des excitons libres (ou faiblement liés) croît de façon quasiment linéaire avec le flux de photons, alors que la luminescence de l'Eu<sup>3+</sup> quant à elle sature. L'existence d'une corrélation entre la PL de la terre rare et celle des excitons libres n'est donc pas avérée. Cette conclusion semble éliminer l'idée d'un transfert d'énergie direct entre les excitons libres et les terres rares et laisse supposer l'implication d'excitons piégés.

## 2) Expression de la section efficace d'excitation effective pour de faibles densités d'excitation:

Différents auteurs ([Hamelin2000], [Gusev2001], [Kenyon2005]) ont proposé des modèles permettant de calculer la section efficace d'excitation effective de l'erbium dans le silicium dans le cadre d'un couplage entre un exciton piégé et la terre-rare. Dans ce paragraphe, nous reprendrons la plupart des principes énoncés dans ces publications en les

appliquant au cas du nitrure de gallium. La spécificité du GaN s'explique notamment par la largeur de sa bande interdite qui permet de transférer l'excitation vers différents multiplets de la terre rare (dans le silicium, seul l'état excité  $^4I_{13/2}$  est accessible du fait de la faible valeur (1.17 eV) de la bande interdite du silicium).

L'excitation directe (ou résonante) d'une terre rare fait appel à la section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs.}}$  de la transition choisie. L'équation de population du nombre d'ions de terre rare excités s'écrit alors, hors saturation :

$$\frac{dN_{\text{TR}}^*}{dt} = \sigma_{\text{abs.}} \cdot \phi \cdot N_{\text{TR}} - \frac{N_{\text{TR}}^*}{\tau_{\text{TR}}} \quad \text{Équation III- 2}$$

où  $N_{\text{TR}}$  et  $N_{\text{TR}}^*$  correspondent, respectivement, à la concentration de terres rares totale et dans l'état excité,  $\phi$  au flux de photons et  $\tau_{\text{TR}}$  à la durée de vie du multiplet excité de la terre rare.

Dans le cas d'une excitation indirecte, la même équation peut être utilisée. Il est néanmoins nécessaire d'utiliser alors une section efficace d'excitation effective qui englobe l'ensemble des mécanismes mis en jeu lors de ce type d'excitation et notamment l'existence de porteurs à différentes étapes du chemin d'excitation de la luminescence de la terre rare. A la différence du cas de l'excitation directe pour laquelle la section efficace d'absorption est quasiment identique pour tous les ions de la matrice hôte, la section efficace d'excitation effective dans le cas d'une excitation non-résonnante pourra varier d'un ion à l'autre en fonction du chemin d'excitation qui lui est propre.

Le modèle d'excitation des terres rares que nous proposons est présenté de manière schématique sur la Figure III-14.

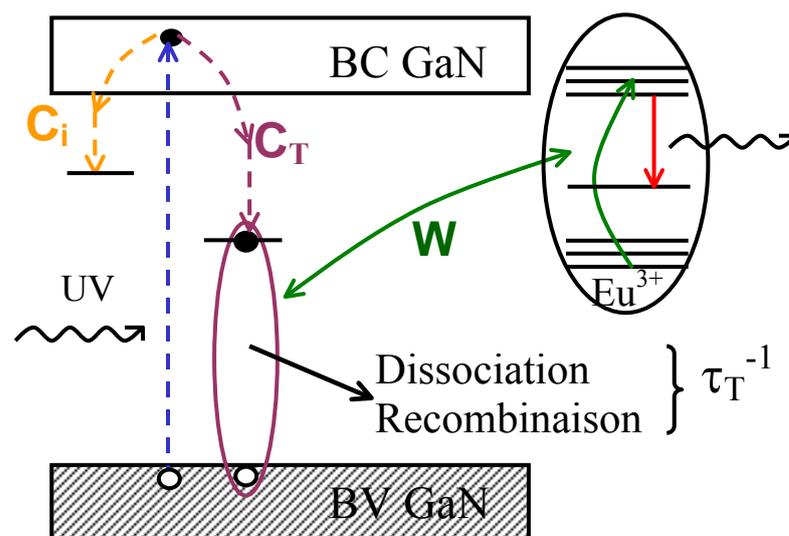


Figure III-14: Schéma du mécanisme d'excitation de la luminescence des terres rares dans le GaN suite à une excitation bande à bande.

Suite à une excitation bande à bande, un électron de la bande de valence va subir une transition vers la bande de conduction. Plusieurs possibilités s'offrent alors à cet électron

libre. La première possibilité correspond à l'ensemble des voies de désexcitation existantes, qui ne sont pas liées à la terre rare, comme par exemple la recombinaison radiative ou encore la capture (avec un coefficient de capture égal à  $C_i$ ) par un niveau de type accepteur (défaut, impureté...) dont la concentration vaut  $N_i$  suivie d'une recombinaison radiative ou non-radiative avec le trou laissé libre dans la bande de valence. La deuxième possibilité est la capture de cet électron libre par un piège couplé à une terre rare ( $C_T$  correspond au coefficient de capture de ce type de piège dont la concentration vaut  $N_T$ ). L'interaction coulombienne entre ce porteur piégé et un trou de la bande de valence va donner naissance à une paire électron-trou. Plusieurs voies de désexcitation de cet exciton piégé sont alors possibles. La température, par exemple, peut entraîner sa dissociation (à condition que l'énergie de liaison de l'exciton soit faible), une recombinaison radiative ou non sans transfert d'énergie vers la terre rare peut également se produire. Ces deux processus pris ensemble sont caractérisés par la constante de temps  $\tau_T$  qui représente donc l'ensemble des voies de désexcitation de l'exciton piégé n'impliquant pas la terre rare. Enfin dans le cas où le transfert vers la terre rare a lieu, le paramètre  $W$  va alors quantifier le taux de transfert. Dans ce modèle, la terre rare est considérée comme un système à deux niveaux, la durée de vie du niveau excité étant supposée égale à  $\tau_{TR}$ .

Les équations de population suivantes relatives aux porteurs libres ( $n$  et  $p$ ), aux excitons ( $N_X$ ), aux pièges (nombre total  $N_T$ , concentration dans l'état excité  $N_T^*$ ) ainsi qu'aux terres rares dans l'état excité ( $N_{TR}^*$ ) traduisent les différentes étapes du mécanisme d'excitation dans des conditions de faible densité d'excitation.

- Pour les porteurs libres :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = \alpha \cdot \phi - r_X \cdot n \cdot p \quad \text{Équation III-3}$$

- Pour les excitons libres :

$$\frac{dN_X}{dt} = r_X \cdot n \cdot p - \frac{N_X}{\tau_X} \text{ avec } \frac{1}{\tau_X} = C_i \cdot N_i + C_T \cdot N_T + \frac{1}{\tau_{rad.}} \quad \text{Équation III-4}$$

- Pour les excitons liés à la terre rare :

$$\frac{dN_T^*}{dt} = C_T \cdot N_T \cdot N_X - \frac{N_T^*}{\tau_T} - W \cdot N_T^* \cdot N_{TR} \quad \text{Équation III-5}$$

- Pour les ions Eu<sup>3+</sup> :

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = W \cdot N_T^* \cdot N_{TR} - \frac{N_{TR}^*}{\tau_{TR}} \quad \text{Équation III-6}$$

où  $\alpha$  représente le coefficient d'absorption du nitrure de gallium à 325 nm et  $r_x$  reflète la création de paire électron-trou. La durée de vie d'un exciton  $\tau_x$  est exprimée en fonction des coefficients de capture des électrons libres sur des pièges liés ou non à la terre rare mais aussi en fonction de la durée de vie radiative  $\tau_{rad.}$  de celui-ci.

Ce système d'équations peut être résolu en se plaçant dans le cas du régime stationnaire pour lequel toutes les dérivées par rapport au temps s'annulent. Les solutions suivantes sont ainsi obtenues :

$$N_x = \alpha \cdot \phi \cdot \tau_x \quad \text{Équation III-7}$$

$$N_T^* = \frac{C_T \cdot N_T \cdot N_x \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T} = \frac{C_T \cdot N_T \cdot \alpha \cdot \phi \cdot \tau_x \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation III-8}$$

$$N_{TR}^* = W \cdot N_{TR} \cdot N_T^* \cdot \tau_{TR} = W \cdot N_{TR} \cdot \tau_{TR} \cdot \frac{C_T \cdot N_T \cdot \alpha \cdot \phi \cdot \tau_x \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation III-9}$$

Le processus d'excitation indirecte de la terre rare peut être considéré non plus comme une succession d'étapes mais plutôt comme un mécanisme global caractérisé par sa section efficace d'excitation effective  $\sigma_{exc.}^{eff.}$ . Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe II-D-2-c, nous pouvons alors écrire l'équation suivante pour la population d'ions de terre rare excités pour de faibles flux de photons :

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = \sigma_{exc}^{eff.} \cdot \phi \cdot N_{TR} - \frac{N_{TR}^*}{\tau_{TR}} \quad \text{Équation III-10}$$

En régime continu et hors saturation, la solution de cette équation est :

$$N_{TR}^* = \sigma_{exc.}^{eff.} \cdot N_{TR} \cdot \tau_{TR} \cdot \phi \quad \text{Équation III-11}$$

En comparant les Equations III-9 et III-11 nous trouvons aisément l'expression de la section efficace d'excitation effective à bas flux de photons en supposant que le nombre de pièges total est égal à celui des ions de terre rare (i.e.  $N_T = N_{TR}$ ) :

$$\sigma_{exc}^{eff.} = \frac{C_T \cdot W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T \cdot \alpha \cdot \tau_x}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T} = \frac{\alpha \cdot C_T \cdot \tau_x}{1 + \frac{1}{W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T}} \quad \text{Équation III-12}$$

Nous voyons apparaître, dans cette expression de la section efficace d'excitation effective, deux voies permettant une excitation plus efficace de la terre rare. La première, révélée par la présence au numérateur du produit  $\alpha \cdot C_T \cdot \tau_x$ , consiste à améliorer la capture de porteurs sur le piège. L'ingénierie des défauts (qui permettrait de créer un piège de porteurs à l'intérieur de la bande interdite sur lequel viendrait se lier un exciton) ou encore un codopage

approprié (nous étudierons ce point dans un prochain paragraphe) pourraient, par exemple, permettre d'augmenter le taux de capture des pièges couplés aux terres rares. La seconde possibilité pour accroître cette section efficace d'excitation effective réside dans l'augmentation de l'efficacité de l'étape de transfert (facteur  $(W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T)^{-1}$  au dénominateur). Le paramètre  $W$  est intimement lié, si nous gardons à l'esprit la nature multipolaire de l'interaction permettant le transfert d'énergie, à la distance entre l'exciton lié et la terre rare et au caractère résonant du transfert d'énergie.

### 3) Section efficace d'excitation effective de la PL à 620nm :

En régime de saturation, l'équation décrivant la population d'ions de terre rare excités prend la forme suivante :

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi \cdot (N_{TR} - N_{TR}^*) - \frac{N_{TR}^*}{\tau_{TR}} \quad \text{Équation III-13}$$

Il est possible de déterminer expérimentalement la valeur de la section efficace d'excitation effective. Pour ce faire, nous pouvons, par exemple, étudier le temps de montée de la PL liée à la terre rare en excitant l'échantillon avec un laser continu modulé par un signal carré. Le temps de montée est alors donné par :

$$\frac{1}{\tau_{montée}} = \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi + \frac{1}{\tau_{TR}} \quad \text{Équation III-14}$$

Une autre méthode consiste à étudier l'évolution (jusqu'à saturation) de l'intensité de PL en fonction du flux de photons incidents. En effet, le signal de PL étant proportionnel au nombre d'ions de terre rare dans l'état excité, l'Équation III-11 nous permet d'écrire en régime stationnaire :

$$I_{TR} \propto N_{TR}^* = \frac{\sigma_{exc}^{eff} \cdot \tau_{TR} \cdot \phi \cdot N_{TR}}{1 + \sigma_{exc}^{eff} \cdot \tau_{TR} \cdot \phi} \quad \text{Équation III-15}$$

L'étude de la saturation de l'intensité de PL en fonction de la densité d'excitation permet donc de déterminer cette section efficace d'excitation effective  $\sigma_{exc}^{eff}$  mais aussi d'obtenir des informations sur les concentrations en ions de terre rare ( $N_{TR}$ ) à l'intérieur des échantillons.

a) Excitation bande à bande :

i) Courbes de saturation :

Les premières expériences de saturation de la PL que nous avons réalisées l'ont été sur les échantillons implantés. Ces échantillons comportent deux espèces optiquement actives  $Eu_1$  et  $Eu_2$ . Le spectre de PL enregistré lors d'une excitation bande à bande est donc une combinaison linéaire des spectres de PL de chacun de ces sites. L'intensité de PL à une longueur d'onde  $\lambda$  est donc donnée par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_{Eu_1}(\lambda) + I_{Eu_2}(\lambda) \text{ avec } I_{Eu_i}(\lambda) \propto \frac{\sigma_{exc\ Eu_i}^{eff} \cdot \tau_{Eu_i} \cdot \phi \cdot N_{Eu_i}}{1 + \sigma_{exc\ Eu_i}^{eff} \cdot \tau_{Eu_i} \cdot \phi} \quad \text{Équation III-16}$$

où  $I_{Eu_i}(\lambda)$  représente l'intensité de PL relative aux sites  $Eu_1$  ou  $Eu_2$  émise à la longueur d'onde  $\lambda$ , et  $N_{Eu_i}$  se rapporte à la concentration en ions  $Eu_1$  ou  $Eu_2$ .

La Figure III-15 présente la dépendance de l'intensité de PL de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  avec la densité d'excitation pour différentes longueurs d'onde d'émission correspondant respectivement aux premier ( $\lambda=620.8$  nm) et troisième ( $\lambda=622.6$  nm) pics du spectre de PL enregistré autour de 620 nm.

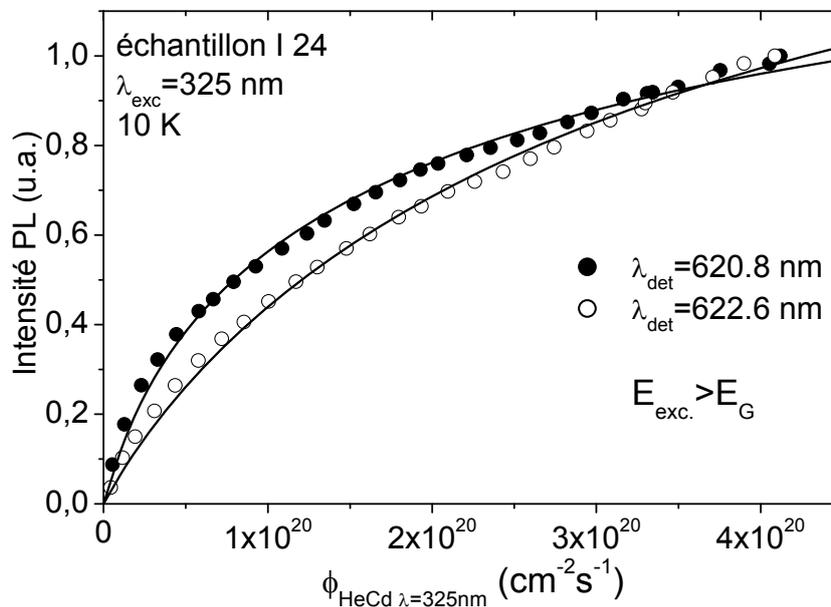


Figure III-15 : Courbes de saturation de la PL de l'échantillon I24 pour  $\lambda=620.8$  nm et  $\lambda=622.6$  nm suite à une excitation bande à bande.

### ii) Valeur des sections efficaces d'excitation effectives :

L'ajustement des courbes de la Figure III-15 avec l'Equation III-16 permet de déterminer pour chaque site le produit  $\sigma_{exc}^{eff} \cdot \tau_{Eu}$  et connaissant  $\tau_{Eu}$  d'en déduire la section efficace d'excitation effective. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau III-4. Dans ce tableau, manquent certaines valeurs de durée de vie du multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> pour l'ion Eu<sub>2</sub> car il ne nous a pas été possible de les déterminer sans ambiguïté en raison d'une proportion très élevée d'ions Eu<sub>1</sub> dans ces échantillons. De plus, les valeurs des produits  $\sigma_2 \times \tau_2$  sont absentes à 300 K car, comme nous le verrons au paragraphe III-F-1-a, la PL de ce site est éteinte à température ambiante.

Échantillon (T <sub>recuit</sub> )	$\sigma_{exc Eu2}^{eff} \cdot \tau_{Eu2}$ (x 10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup> .s)	$\sigma_{exc Eu1}^{eff} \cdot \tau_{Eu1}$ (x 10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup> .s)		$\tau$ (μs)		$\sigma$ (x 10 <sup>-17</sup> cm <sup>2</sup> )	
		10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K
<b>I 48</b> (1000°C)	--	1.3	1.2	$\tau_1 = 58$	$\tau_1 = 55$	$\sigma_1 = 2.19$	$\sigma_1 = 2.18$
<b>I 23</b> (1100°C)	18	2.6	2.1	$\tau_1 = 140$	$\tau_1 = 115$	$\sigma_1 = 1.85$	$\sigma_1 = 1.83$
<b>I 24</b> (1200°C)	20	2.9	3.2	$\tau_1 = 190$	$\tau_1 = 175$	$\sigma_1 = 1.55$	$\sigma_1 = 1.83$
<b>I 25</b> (1300°C)	22	2.5	3.7	$\tau_1 = 220$ $\tau_2 = 205$	$\tau_1 = 210$	$\sigma_1 = 1.15$ $\sigma_2 = 11$	$\sigma_1 = 1.76$

Tableau III-4 : Valeur des sections efficaces d'excitation effectives des différents échantillons implantés pour une excitation bande à bande.

L'analyse des résultats montre que pour un échantillon donné la section efficace d'excitation effective de l'ion l'Eu<sub>1</sub> varie peu entre 10 K et 300 K (deux dernières colonnes du tableau). Ce premier résultat montre que le chemin d'excitation et notamment la formation de l'exciton piégé sont peu affectés par la température. La section efficace d'excitation effective diminue pour une température de recuit allant de 1000°C à 1300°C alors que la durée de vie de <sup>5</sup>D<sub>0</sub> augmente pour ces mêmes échantillons.

La température de recuit a pour effet d'éliminer les défauts de la structure cristalline. Ceci a pour conséquence de diminuer le nombre de défauts proches de la terre rare et donc d'augmenter la distance moyenne "terre rare-défaut". Autrement dit, au sein du complexe "terre rare-piège", le couplage entre le piège lié à un défaut et la terre rare diminue à mesure que la température de recuit augmente. La conséquence de ceci étant que la probabilité de transfert du piège vers la terre rare diminue donnant alors lieu à une diminution de la section

efficace d'excitation effective (voir Equation III-12 si  $W$  diminue). Dans le même temps, le nombre de défauts étant réduit, ceci conduit à une diminution du transfert terre rare vers défaut et donc à une augmentation de la durée de vie de  $^5\text{D}_0$ . Ainsi nous pouvons comprendre que l'augmentation de la durée de vie du niveau  $^5\text{D}_0$  avec la température de recuit soit liée à la diminution de la section efficace d'excitation effective.

Si nous nous intéressons maintenant au rapport des sections efficaces d'excitation effective entre les ions  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$ , nous constatons que  $\sigma_2$  pour l'ion  $\text{Eu}_2$  est dix fois plus grand que  $\sigma_1$  pour l'ion  $\text{Eu}_1$ . Ceci montre que le chemin d'excitation vers ce centre  $\text{Eu}_2$  est d'une très grande efficacité conduisant à une saturation à bas flux de la luminescence associée à ce centre  $\text{Eu}_2$ . Le coefficient d'absorption bande à bande  $\alpha$  dans le GaN et la durée de vie de l'exciton libre étant intrinsèques au matériau, l'Equation III-12 montre que deux facteurs permettent d'expliquer la remarquable efficacité du chemin d'excitation vers l'ion  $\text{Eu}_2$ . Il s'agit du coefficient de capture  $C_T$  d'un porteur sur le piège associé au site  $\text{Eu}_2$  ou/et du produit  $W_T N_{\text{Eu}} \tau_T$  relatif à l'étape de transfert d'énergie entre l'exciton lié à ce piège et l'ion  $\text{Eu}_2$ .

Or, l'élargissement inhomogène des spectres de PL pour les sites  $\text{Eu}_2$  semble être dû à la présence d'un piège dans l'environnement proche de ce site. Cette proximité pourrait également être responsable du couplage fort entre l'exciton lié et l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  qui s'exprime dans la valeur élevée de la section efficace d'excitation effective de ce site  $\text{Eu}_2$ . Cette explication est également cohérente avec l'analyse que nous avons faite pour l'ion  $\text{Eu}_1$  dont le site est peu perturbé sans doute en raison d'un piège situé à plus longue distance. Si nous considérons que le transfert d'énergie découle d'une interaction dipôle-dipôle, sa probabilité varie de façon inversement proportionnelle à la puissance six de la distance entre l'exciton et la terre rare. Il est alors logique que la section efficace d'excitation effective de l'ion  $\text{Eu}_2$  ( $\sigma_2 = 1,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) soit plus élevée que celle de l'ion  $\text{Eu}_1$  ( $\sigma_1 = 1,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ) suite à une excitation au dessus du gap.

Pour rappel, nous avons trouvé une valeur de section efficace d'excitation effective des ions  $\text{Er}^{3+}$  (luminescence à  $1.5 \mu\text{m}$ ) de l'ordre de  $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Dans le cas du thulium, pour des échantillons que nous n'avons pas présenté dans ce manuscrit, nous avons également mis en évidence la présence de deux sites optiquement actifs émettant autour de  $800 \text{ nm}$  (transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) suite à une excitation bande à bande. Ces deux sites étaient caractérisés par des sections efficaces d'excitation effectives de  $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  et  $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Suite à une excitation bande à bande, nous trouvons donc, pour tous ces ions ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ ), des

valeurs de section efficaces comparables. L'excitation "au-dessus" de la bande interdite de la PL des ions de terre rare est donc bien plus efficace que leur excitation résonante (section efficace d'absorption de l'ordre de  $\sim 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), en particulier dans le cas de l'erbium.

### iii) Cas des échantillons dopés *in situ* :

Les mêmes expériences de saturation de la luminescence ont été réalisées sur les échantillons dopés *in situ* (Figure III-16) et ont également permis d'obtenir les valeurs des sections efficaces d'excitation des sites Eu<sub>1M</sub> et Eu<sub>2M</sub> pour les différents échantillons (Tableau III-5).

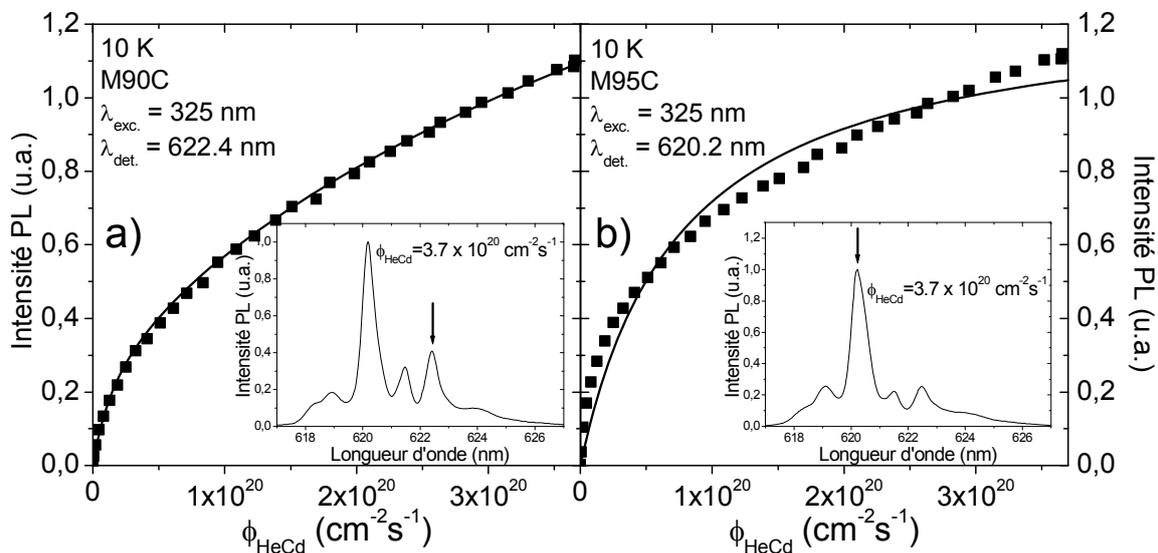


Figure III-16 : Courbe de saturation de la PL pour deux échantillons dopés *in situ* suite à une excitation bande à bande.

	section efficace d'excitation effective ( $\times 10^{-17} \text{ cm}^2$ )	
	10 K	300K
Eu <sub>1M</sub>	0.5 - 3	0.5 - 3
Eu <sub>2M</sub>	9 - 30	10 - 40

Tableau III-5 : Valeurs des sections efficaces d'excitation effectives pour les échantillons dopés *in situ* suite à une excitation bande à bande.

Comme dans le cas des échantillons implantés, nous pouvons remarquer que la section efficace d'excitation des ions Eu<sub>2M</sub> est plus grande que celle des ions Eu<sub>1M</sub>. La variation de la valeur de la section efficace d'excitation est également très faible entre 10 et 300 K dans le cas des échantillons dopés *in situ*. Les conclusions tirées de l'étude des échantillons implantés (présence d'un piège proche de l'Eu<sub>2M</sub> qui permet son excitation de manière efficace mais

perturbe son environnement et élargit donc le spectre de PL, distance élevée entre l'ion  $Eu_{1M}$  en site substitutionnel et le piège vecteur son excitation) s'appliquent donc également aux échantillons dopés *in situ*.

Le Tableau III-5 ne présente que des encadrements des valeurs de section efficace d'excitation effective car celles-ci n'ont pas toujours pu être mesurées aussi précisément que pour les échantillons implantés. En effet, l'ajustement de certaines courbes de saturation avec l'Equation III-15 reste imparfait, comme le montre la Figure III-16b). Ceci semble indiquer qu'un modèle plus complet que celui basé sur la notion de section efficace d'excitation effective devrait être utilisé dans ce cas. La mise en défaut de l'Equation III-16 peut ainsi s'expliquer par plusieurs raisons.

La première est l'existence, comme Andreev *et al.* l'ont proposé [Andreev2006a], d'un site situé proche de la surface. En effet, notre modèle suppose que la distribution de sites est homogène suivant la profondeur de l'échantillon. Si un site n'est présent qu'à la surface de l'échantillon, le flux de photons "effectif" excitant ce site est plus élevé que celui excitant le site plus profond du fait de l'absorption des photons incidents par la couche. La courbe de saturation sera alors composée de la combinaison de deux courbes de saturation enregistrées à des flux de photons "effectifs" différents d'où de possibles écarts entre cette courbe de saturation globale et l'ajustement réalisable avec l'Equation III-16. Notons toutefois que ce cas de figure est peu susceptible d'intervenir dans le cas des échantillons implantés car ceux-ci ne sont dopés que sur une faible épaisseur à l'intérieur de la couche. Les densités d'excitation "effectives" sont alors les mêmes pour tous les centres. Il n'y donc pas lieu, dans le cas des échantillons implantés, de tenir compte d'une densité d'excitation dépendante de la profondeur.

Les Equations III-9 et III-11 ont été extraites à partir d'équations décrivant un système dans des conditions de faible densité d'excitation et en considérant les paramètres  $C_T$ ,  $\tau_x$  et  $\tau_T$  comme des constantes. Cette hypothèse pourrait également être la cause du désaccord entre l'ajustement et certaines courbes expérimentales. En effet, Gusev *et al.* [Gusev2001] ont mis en évidence la variation de la durée de vie excitonique  $\tau_x$  avec la densité d'excitation dans des échantillons de silicium dopés par l'ion  $Er^{3+}$ . D'autre part, nous pouvons aussi imaginer que la durée de vie des excitons piégés  $\tau_T$  (hors transfert vers la terre-rare) dépende de la densité d'excitation. En effet, s'il existe une saturation d'un des chemins de désexcitation des excitons piégés résultant par exemple d'un nombre fini d'impuretés vers lequel un transfert d'énergie peut s'effectuer, la durée de vie  $\tau_T$  va croître entraînant une augmentation de la

section efficace d'excitation effective. Le même effet peut également être induit par une augmentation du coefficient de capture  $C_T$ . Si tel est le cas, le remplacement des paramètres  $C_T$ ,  $\tau_x$  et  $\tau_T$  par  $C_T(\phi)$ ,  $\tau_x(\phi)$  et  $\tau_T(\phi)$  dépendants du flux de photons dans l'Equation III-12 s'impose alors pour décrire le cas de certains échantillons dopés *in situ*.

### b) Excitation d'énergie inférieure à celle de la bande interdite :

Nous avons vu au cours du précédent paragraphe qu'une excitation optique à 488 nm excite sélectivement les ions Eu<sub>2</sub>. Ceci permet donc la mesure sélective de la section efficace d'excitation effective du second site pour une énergie d'excitation inférieure à celle de la bande interdite. La dépendance de l'intensité de PL de l'Eu<sub>21</sub> en fonction du flux de photons est présentée sur la Figure III-17 pour l'échantillon implanté I25.

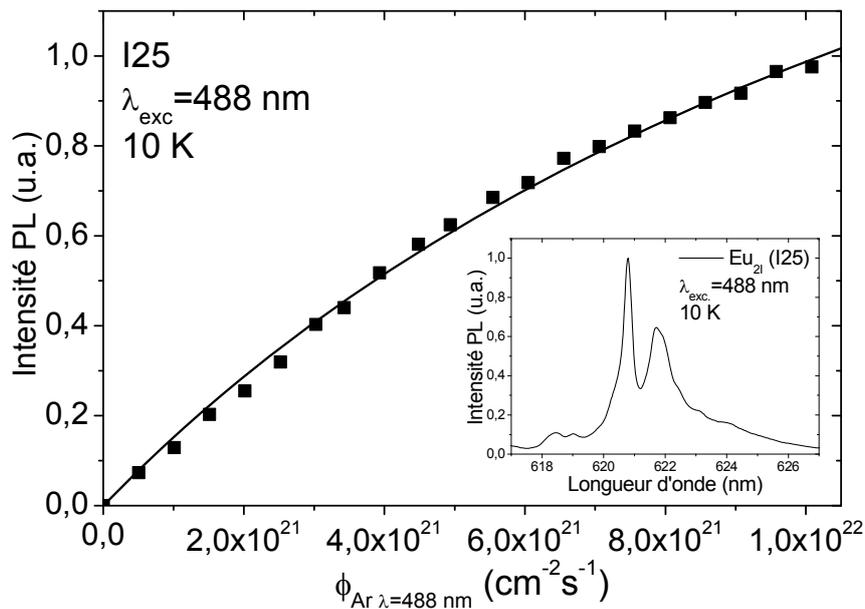


Figure III-17 : Courbe de saturation de la PL de l'échantillon I25.

L'ajustement de cette courbe par l'Equation III-15 est très satisfaisant pour une valeur de section efficace d'excitation effective de  $3.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ . La durée de vie du multiplet  $^5D_0$  mesurée dans ces conditions vaut 195  $\mu\text{s}$ , ce qui est très proche de la valeur mesurée lors d'une excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite (205  $\mu\text{s}$ ).

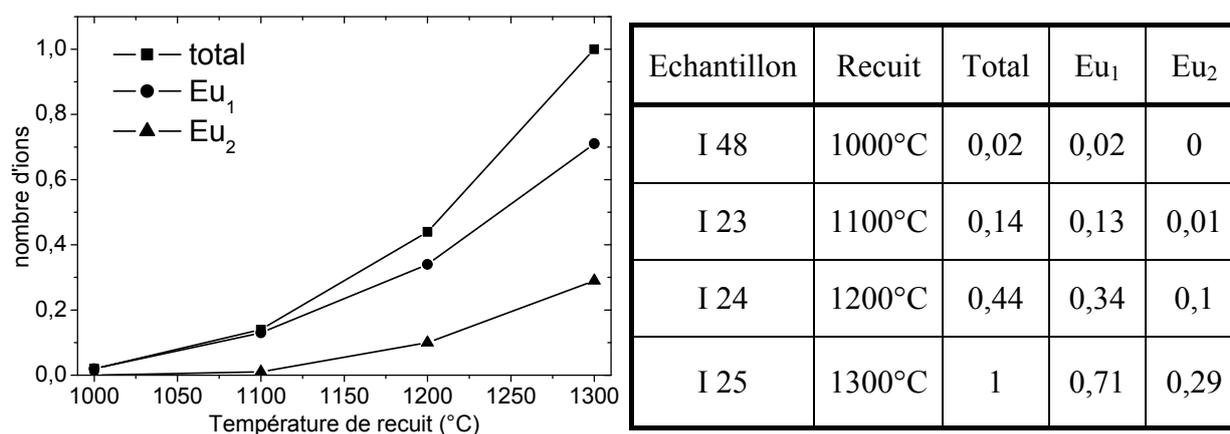
Cette expérience montre que l'excitation bande à bande ( $\sigma_{exc} = 1.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ) est environ **300 fois** plus efficace que l'excitation à 488 nm ( $\sigma_{exc} = 3.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ). La différence

d'efficacité entre ces deux excitations indirectes résulte principalement de la valeur très élevée du coefficient d'absorption bande à bande du nitrure de gallium ( $\alpha=10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) comparée à une excitation dans la bande interdite. Cette excitation non-résonnante dans la bande interdite est toutefois encore bien plus efficace que l'excitation résonnante de la terre rare ( $\sigma_{\text{exc}} \sim 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).

#### 4) Concentrations relatives des différentes espèces :

##### a) Cas des échantillons implantés :

L'Equation III-15 montre que, pour un flux de photons infini, tous les ions de terre rare se trouvent dans l'état excité. L'intensité de luminescence est alors proportionnelle au nombre total d'ions de l'espèce concernée. Ainsi, en extrapolant les courbes de saturation pour un flux de photons infini, il est possible de comparer les concentrations en terres rares optiquement actives entre deux échantillons, mais aussi entre deux sites d'un même échantillon. Notons que pour pouvoir déduire avec une bonne précision ces concentrations relatives à partir de la comparaison des intensités de PL détectée entre deux échantillons, il est essentiel de garder la même géométrie de détection. Les concentrations relatives des ions  $Eu_{11}$  et  $Eu_{21}$  ainsi déterminées dans les différents échantillons implantés sont compilées dans le tableau accompagnant la Figure III-18.



**Figure III-18 : Concentrations relatives des différents sites d'incorporation des ions  $Eu^{3+}$  suite à une excitation bande à bande.**

Ce tableau nous permet de constater les bénéfices pouvant être tirés de l'augmentation de la température de recuit. Le premier de ces avantages concerne l'apparition d'un second centre  $Eu_2$  lorsque la température de recuit dépasse 1100°C. Ce point que nous avons déjà mentionné apparaît de manière très claire ici. La concentration des ions  $Eu_2$  est presque trente

fois plus élevée dans l'échantillon I25 ( $T_{\text{recuit}}=1300^{\circ}\text{C}$ ) que dans l'échantillon recuit à  $1100^{\circ}\text{C}$  (I23). Toutefois, cette augmentation très marquée du nombre de centres  $\text{Eu}_2$  avec la température de recuit n'est pas à elle seule suffisante pour expliquer l'augmentation de deux ordres de grandeurs de l'intensité de PL entre l'échantillon I48 ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) et l'échantillon I25 ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) que nous avons mis en évidence lors de l'enregistrement de la Figure III-5. Il faut également considérer l'augmentation du nombre d'ions  $\text{Eu}_1$  optiquement actifs dont le nombre est multiplié d'un facteur trente entre les deux échantillons recuits aux températures extrêmes ( $1000^{\circ}\text{C}$  et  $1300^{\circ}\text{C}$ ).

Le Tableau III-2 nous indiquait que les conditions d'implantation relatives à ces différents échantillons étaient strictement identiques. Seule la température de recuit différait entre deux couches minces. Il est donc raisonnable de penser que le nombre d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  implantés à l'intérieur de ces films soit inchangé. La température de recuit semble donc avoir pour effet d'"ouvrir" des chemins d'excitation vers certains ions auparavant isolés (c'est-à-dire ne pouvant être excités à la suite d'une excitation indirecte) ou bien ne pouvant émettre (car se désexcitant de façon non-radiative du fait de la présence d'un grand nombre de défauts proches de la terre rare).

#### b) Excitation "en-dessous" de la bande interdite :

Le même type de calculs extrapolant l'intensité de PL pour un flux de photons infini a été effectué afin de comparer le nombre d'ions  $\text{Eu}_2$  excitables suite à une excitation bande à bande par rapport à une excitation "en-dessous" de la bande interdite. Il s'avère alors que le nombre de sites  $\text{Eu}_2$  accessibles à la suite d'une excitation bande à bande est **quinze fois** supérieur à celui des sites  $\text{Eu}_2$  excités à la suite d'une excitation à  $488\text{ nm}$ . Cette remarque peut nous laisser penser que le site  $\text{Eu}_2$  n'est pas seulement lié à un type de piège unique mais plutôt à une variété de pièges dont la profondeur varie à l'intérieur de la bande interdite, l'accès à l'ensemble de ces différents pièges étant toutefois possible lors d'une excitation bande à bande.

#### c) Proportion d'ions excitables de façon indirecte :

Lors de l'excitation résonante (Figure III-11) des ions  $\text{Eu}^{3+}$ , aucune signature du centre  $\text{Eu}_2$  ne peut être détectée (le spectre en excitation résonante se superpose parfaitement avec celui des sites  $\text{Eu}_{\text{II}}$  excités de façon indirecte). Ceci veut donc dire que le nombre total de sites

$\text{Eu}_{21}$  optiquement actifs est très faible comparé à celui des sites substitutionnels largement majoritaires. Au contraire, suite à une excitation bande à bande, le tableau de la Figure III-18 montre que la concentration des sites substitutionnels ( $\text{Eu}_{11}$ ) excitables suite à une excitation bande à bande est seulement  $\sim 2.5$  fois plus élevée que celle des centres  $\text{Eu}_{21}$ . Sur le nombre total d'ions en site substitutionnel, il n'y en a donc qu'une faible proportion qui peut être excitée de façon indirecte. Autrement dit, très peu de sites substitutionnels possèdent un piège dans leur environnement proche. Une distinction est donc nécessaire entre le nombre d'ions optiquement actifs (excitables directement ou indirectement) et ceux, en très faible proportion, dont la luminescence pourra être excitée de manière non-résonnante.

Ce point est confirmé dans le cas des échantillons dopés *in situ* et notamment pour l'échantillon M95C dont nous présentons l'exemple. L'excitation résonnante (transition  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  autour de 585 nm) des centres optiquement actifs de cet échantillon a été réalisée par l'équipe du Pr. Dierolf [Dierolf2004b] et a permis de mettre en évidence un facteur  $\sim 5$  entre le nombre total de sites substitutionnels et  $\text{Eu}_{2M}$ . En extrapolant les courbes de saturation de PL suite à une excitation bande à bande pour un flux de photons infini, nous avons déterminé que le rapport entre le nombre de centres  $\text{Eu}_{2M}$  et  $\text{Eu}_{1M}$  excitables par une excitation bande à bande est  $\sim 4$ . Ceci veut donc dire que seulement  $1/(5 \times 4) = 5\%$  du nombre total de sites substitutionnels sont des centres  $\text{Eu}_{1M}$  excitables indirectement.

Il existe donc, à la fois dans les échantillons implantés ou dopés *in situ*, deux populations de centres substitutionnels : des centres "isolés" (ne pouvant être excités que de façon résonnante) en grand nombre et un faible pourcentage de sites substitutionnels couplés à des pièges (dont l'excitation indirecte est possible). Cette situation est similaire à ce que nous avons mis en évidence au chapitre II-D-2-b avec les ions  $\text{Er}^{3+}$  où seule une faible proportion des ions incorporés pouvait être excitée de façon non-résonnante. La seule différence réside dans le fait que certains sites substitutionnels du gallium puissent être excités de façon non-résonnante dans le cas de l' $\text{Eu}^{3+}$  ce qui n'avait pas été observé pour l' $\text{Er}^{3+}$  ni le  $\text{Tm}^{3+}$ .

Concernant les ions  $\text{Eu}_2$ , le rôle de la température de recuit est indiscutable dans l'augmentation du nombre de centres  $\text{Eu}_{21}$  optiquement actifs (Figure III-18). Par contre, l'influence, sur l'intensité de PL des ions  $\text{Eu}_{2M}$ , de la durée d'ouverture des cellules à effusion des éléments III (Ga et Eu) durant un cycle reste difficile à comprendre. En effet, il n'existe aucune corrélation entre le nombre de cycles de croissance (Tableau III-1) et l'intensité de PL associée aux centres  $\text{Eu}_{2M}$ .

## 5) Possibles voies d'amélioration de l'efficacité d'excitation :

L'Equation III-12 montre que l'amélioration de l'efficacité de l'excitation des terres rares dans les semi-conducteurs peut se faire de différentes façons. Les deux solutions envisageables consistent à augmenter la concentration d'ions optiquement actifs et/ou à accroître la valeur de la section efficace d'excitation effective.

Le moyen le plus immédiat pour modifier ces quantités est le recuit thermique comme nous venons de le voir dans le cas des échantillons implantés. Cet effet a également été discuté par plusieurs auteurs. Le groupe de Kim a notamment réalisé une étude [Kim1999], basée sur des échantillons de GaN implantés par des ions erbium avec une dose de  $4 \times 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> à une énergie de 280 keV puis recuit entre 400 et 1000°C. Ces auteurs ont alors observé que l'intensité de PL à 1.5 µm des ions erbium (excités avec des photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite) augmentait d'un facteur 155 entre deux échantillons recuits, respectivement, à 400°C et 1000°C.

Une seconde possibilité consiste à codoper les échantillons avec des impuretés autres que des terres rares. Cette méthode a été appliquée avec succès dans le cas du silicium dopé erbium pour lesquels l'ajout d'oxygène, de carbone ou d'hydrogène conduit à une augmentation de l'intensité lumineuse ([Kocher-Oberlehner2003], [Markmann1999], [VanDenHoven1995]). Dans ces composés, le codopage entraîne la formation de complexes "Er-impureté" qui se conduisent comme des centres de capture très efficaces pour les porteurs créés suite à une excitation bande à bande. Ceci favorise donc la création d'excitons liés proches de la terre rare et augmente ainsi la probabilité de transfert d'énergie vers la terre rare. De plus, il semble que le codopage réduise également les effets d'extinction de la luminescence à température ambiante. Ce procédé de codopage a également été utilisé dans les semi-conducteurs à grande bande interdite comme le nitrure de gallium. Plusieurs publications ([Kim2000], [Kim2001], [Krivolapchyuk2006]) font état de l'augmentation de l'intensité de la PL associée à la terre rare en présence de codopage.

Les travaux de Kim *et al.*, traitant du codopage GaN:(Er,Mg) mettent en évidence l'augmentation de l'intensité de PL reliée à l'un des neuf centres luminescents présents dans des échantillons recuits à 900°C. Cette luminescence accrue est visible à la fois lors d'une excitation d'énergie supérieure et inférieure à celle de la bande interdite. L'intensité de la bande d'excitation autour de 400 nm associée à ce centre est en particulier multipliée par un facteur cinq sur le spectre de PLE. Cependant, les conclusions de cet article laissent la porte

ouverte à différentes interprétations de cet accroissement très marqué. Si les résultats obtenus lors de l'excitation résonante de ce centre peuvent laisser présager d'une augmentation du nombre de ce type de centres, il est également possible qu'une augmentation de l'efficacité du chemin d'excitation puisse être responsable de cette luminescence accrue.

Nous avons tenté d'éclaircir ce point par l'étude d'échantillons dopés par différents éléments lors de la croissance puis implantés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (Tableau III-6).

Echantillon	Dose d'ions implantée	Energie d'implantation	Température d'implantation	Durée du recuit	Température de recuit
GaN:Eu I 48	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	300 keV	25°C	120s	1000°C
GaN:(Eu,Zn) I 137	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C
GaN:(Eu,Mg) I 138	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C
GaN:(Eu,Si) I 139	$1 \times 10^{15}$ Eu/cm <sup>2</sup>	150 keV	500°C	20 minutes	1000°C

**Tableau III-6 : Paramètres d'implantation des échantillons codopés GaN : (Eu+Zn, Mg ou Si).**

#### a) Influence des impuretés Zn, Mg et Si sur les propriétés du GaN :

Nous allons tout d'abord présenter brièvement l'influence de ces différents éléments (Zn, Mg et Si) sur la création de niveaux d'énergie permis à l'intérieur de la bande interdite du nitrure de gallium en l'absence de terre rare. Un bilan bibliographique détaillé est fourni dans l'article de revue de Reshchikov [Reshchikov2005].

Il est établi [Monemar1980] que le dopage du GaN par du Zn induit l'apparition de quatre niveaux accepteurs à l'intérieur de la bande interdite. Ces niveaux sont responsables de quatre bandes de luminescence centrées à 1.8 (bande rouge), 2.2 (bande jaune), 2.6 (bande verte) et 2.9 eV (bande bleue). Cette dernière bande est celle qui a été la plus étudiée et provient de la substitution du gallium par du zinc. Le dopage du GaN par du Zn conduit à des échantillons semi-isolants dont la résistivité à température ambiante peut atteindre  $10^{12}$   $\Omega$ .cm.

Le magnésium est un élément critique pour le dopage du GaN. En effet, c'est la seule impureté permettant de réaliser de façon efficace le dopage p de ce semi-conducteur. Le contrôle de ce type de dopage a autorisé le développement et l'utilisation de ce matériau pour toutes les applications que nous lui connaissons aujourd'hui. Aucune attribution définitive des niveaux pièges à l'intérieur de la bande interdite liés à la présence de défauts résultant du dopage du nitrure de gallium par du magnésium n'a pu être réalisée. Le seul point acquis est

que le magnésium induit l'apparition d'un niveau accepteur environ 0.2 eV au-dessus de la bande de valence [Harima1999].

Le troisième élément que nous avons étudié est le silicium qui est le dopant majoritairement utilisé pour réaliser le dopage de type n du GaN. Cependant, en raison de son caractère amphotère dans la technologie III-V, il peut également introduire un niveau accepteur lorsqu'il se substitue à l'azote. Les énergies d'ionisation de ces deux types de pièges sont d'environ 30 meV [Moore2002] et de 224 meV [Jayapalan1998] respectivement pour les dopages de type n et p.

### b) Influence des codopants sur l'intensité de PL des ions Eu<sup>3+</sup> :

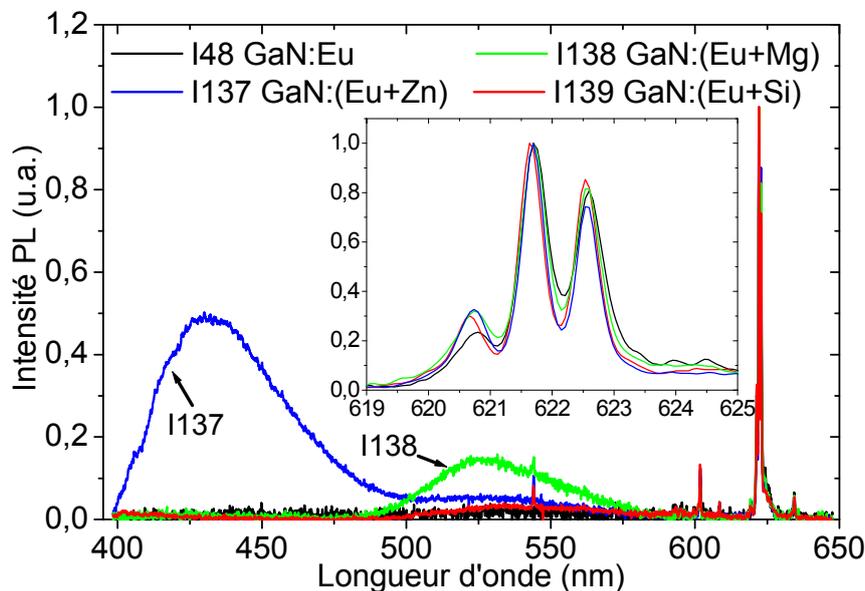


Figure III-19 : Spectres de PL enregistrés pour les différents échantillons codopés.

Les spectres de PL que nous avons obtenu lors d'une excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite sont présentés sur la Figure III-19. Sur cette figure, les spectres de PL sont tous normalisés sur le pic principal de l'émission des ions Eu<sup>3+</sup> (621.8 nm). Certaines bandes de luminescence dans le visible (bande bleue centrée autour de 430 nm dans le cas du dopage par le zinc et bande verte autour de 530 nm) n'apparaissent que lors du codopage. Nous n'avons pas observé de corrélation entre les bandes de PL apparaissant à 430 et 530 nm lors du codopage (Figure III-19) et la luminescence de l'euporium.

Nous pouvons remarquer, à l'aide du Tableau III-7, que l'intensité de PL est similaire pour tous les échantillons codopés implantés dans les mêmes conditions. Ceci est une première indication de la relative insensibilité de la terre rare aux différents codopants. La comparaison avec l'échantillon I48 simplement dopé est délicate car la température

d'implantation de cet échantillon n'était que de  $25^\circ\text{C}$  alors que pour les échantillons codopés cette même température était de  $500^\circ\text{C}$ . Il n'est pas étonnant de constater ainsi une augmentation de l'intensité dans les échantillons codopés (Tableau III-7). En effet, nous avons vu au chapitre II-A-2 que l'élévation de la température de l'échantillon durant l'implantation provoque une amélioration importante de l'intensité de PL liée à la terre rare.

L'encart de la Figure III-19 met en avant la similitude de la forme des spectres de PL liés à l'euprium (autour de 620 nm, transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) lorsqu'ils sont normalisés sur le pic à 621.8 nm. Comme l'échantillon I48 ne contient qu'une seule espèce optiquement active, à savoir l'ion  $\text{Eu}_{1\text{I}}$ , ceci veut donc dire que ce site  $\text{Eu}_{1\text{I}}$  est également le seul centre présent dans les trois échantillons codopés. Le codopage ne favorise donc pas l'incorporation d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans un nouveau site optiquement actif. Dans le cas d'un dopage unique par l'ion euprium, le site  $\text{Eu}_{2\text{I}}$  n'apparaît que pour des températures de recuit supérieures à  $1100^\circ\text{C}$ . Le codopage ne permet pas non plus l'activation optique de ce site  $\text{Eu}_{2\text{I}}$  à une température de recuit de  $1000^\circ\text{C}$ .

Echantillon	$I_{\text{intégrée}}$ (10K)	$I_{\text{intégrée}}$ (300K)	$I_{300\text{K}}/$ $I_{10\text{K}}$
I48 GaN :Eu	1	1	0,63
I137 GaN :Eu+Zn	2,12	1,59	0,47
I138 GaN :Eu+Mg	1,47	1,36	0,58
I139 GaN :Eu+Si	2,88	2,20	0,48

Tableau III-7 : Comparaison des intensités de PL des différents échantillons codopés.

Enfin, le Tableau III-7 montre une extinction thermique équivalente d'un échantillon à l'autre. Ceci semble indiquer qu'il n'existe pas de processus de rétro-transfert activé thermiquement vers les niveaux pièges introduits par les codopants comme cela peut être le cas dans les échantillons de silicium dopés par l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et est donc une nouvelle indication de l'absence de couplage entre les ions euprium et les codopants.

### c) Influence des codopants sur l'efficacité d'excitation :

Nous venons de montrer que le codopage par des impuretés de Zn, Mg et Si ne semblait pas modifier pas l'intensité de PL des ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Nous avons tout de même vérifié si l'efficacité d'excitation des ions  $\text{Eu}^{3+}$  changeait en présence de ces codopants.

Echantillon	$\sigma_1\tau_1$ (x 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )		$\tau_1$ ( $\mu$ s)		$\sigma_1$ (x 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	
	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K
I 48 GaN :Eu	1.3	1.2	58 $\mu$ s	55 $\mu$ s	2.19	2.18
I 137 GaN :Eu+Zn	1,49	1,81	87 $\mu$ s	73 $\mu$ s	1.71	2.48
I 138 GaN :Eu+Mg	2,55	2,32	96 $\mu$ s	70 $\mu$ s	2.66	3.31
I 139 GaN :Eu+Si	1,82	1,63	87 $\mu$ s	80 $\mu$ s	2.09	2.04

Tableau III-8 : Valeur des sections efficaces d'excitation effectives des différents échantillons codopés.

Le Tableau III-8 présente les paramètres extraits des procédures d'ajustement des différentes courbes de saturation de la PL des ions Eu<sup>3+</sup>.

Comme évoqué précédemment, l'implantation à température élevée permet une réduction des voies de désexcitation non-radiative et est responsable de l'augmentation de la durée de vie du multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> entre l'échantillon implanté à 25°C et les trois autres implantés à 500°C. Les durées de vie étant quasiment identiques pour les trois échantillons codopés, il ne semble pas que la présence de codopants (I137, I138 et I139) joue de rôle sur les processus de désexcitation de l'euporium. De plus, d'un échantillon à l'autre, les valeurs des sections efficaces d'excitation effectives se sont également révélées peu affectées par la présence d'impuretés additionnelles. L'efficacité de l'excitation n'est donc pas améliorée par le codopage avec le Zn, Mg ou Si.

Les conclusions que nous tirons de notre étude sont donc en désaccord apparent avec celles présentées notamment par l'équipe de Kim. Toutefois, nos études respectives n'ont pas porté sur les mêmes types de centres luminescents. Kim *et al.* ont observé l'augmentation de la PL liée à un centre dont le spectre d'excitation n'est pas le spectre d'excitation des ions majoritaires. En d'autres termes, le site dont la luminescence est exacerbée par le codopage n'est pas le site substitutionnel du gallium. Au contraire, nos échantillons ne contenaient qu'un seul site d'incorporation pour les ions Eu<sup>3+</sup> optiquement actifs, à savoir le site substitutionnel du gallium.

Les conclusions que nous pouvons tirer se rapportent donc à l'absence d'effet du codopage sur le site substitutionnel du gallium. Kim, quant à lui, discute de l'influence sur un centre probablement interstitiel ou présentant un défaut dans son voisinage immédiat. La réconciliation de nos résultats aurait pu être apportée par la comparaison des spectres de PLE des ions Er<sup>3+</sup> majoritaires avec et sans codopage magnésium par l'équipe de Kim. De notre

coté, nous n'avons pu obtenir d'échantillons codopés recuits à haute température ce qui nous a empêché d'étudier l'influence des codopants sur un centre fortement lié avec un piège tel que le site  $\text{Eu}_2$ .

## D) Dynamiques d'excitation des différents sites:

### 1) Etude à basse température suite à une excitation bande à bande :

Nous venons de voir que les échantillons de  $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$  contenaient deux types de centres  $\text{Eu}^{3+}$  optiquement actifs, indifféremment de la technique de dopage (implantation ou dopage *in situ*). Nous avons caractérisé leurs propriétés spectroscopiques ainsi que leurs efficacités d'excitation respectives. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser au chemin d'excitation de la luminescence de ces deux centres.

#### a) Mise en évidence de dynamiques de photoluminescence différentes pour les sites $\text{Eu}_1$ et $\text{Eu}_2$ :

Le Tableau III-3 présentait des durées de vies du multiplet  $^5\text{D}_0$  de l'ordre de  $\sim 200 \mu\text{s}$  pour les ions  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  dans la plupart des échantillons. Cette similitude de durée de vie pour les deux centres masque en réalité des dynamiques de PL de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  très différentes.

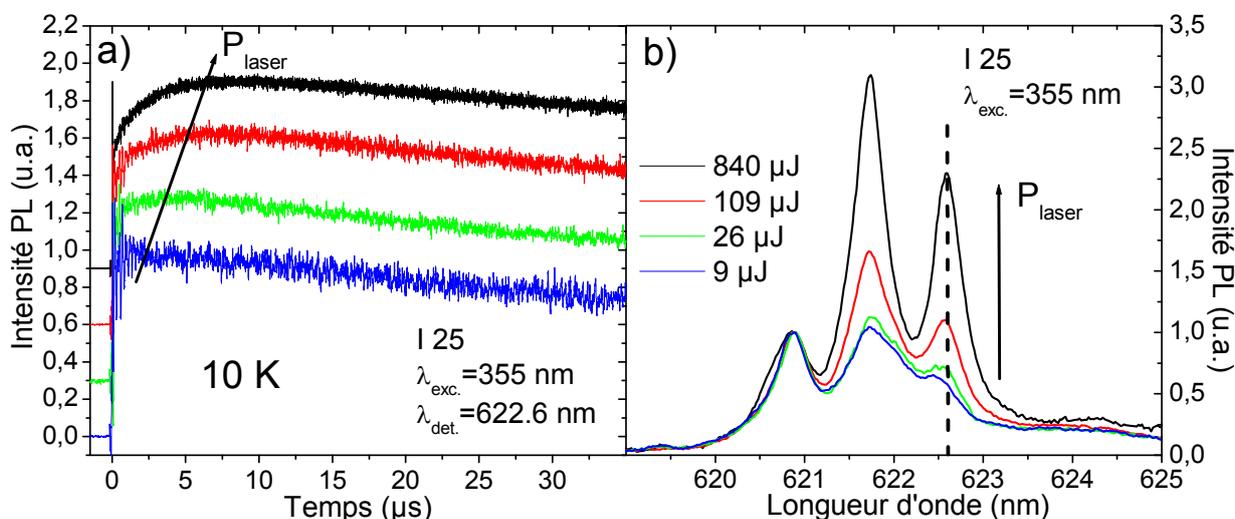


Figure III-20 : Evolution avec la densité d'excitation a) des dynamiques de PL de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et b) du spectre de PL d'un échantillon de GaN implanté par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

En effet, si nous étudions la première phase du déclin aux temps très courts (<30µs), nous remarquons que les dynamiques changent en fonction de la densité d'excitation du laser ( $\lambda=355$  nm,  $E_{\text{laser}}>E_G$ ). Nous voyons apparaître, sur le déclin de la PL détecté sur le pic à 622.6 nm, un temps de montée de plusieurs microsecondes à mesure que l'énergie du laser impulsionnel augmente (Figure III-20).

L'expression de ce temps de montée est corrélée à l'augmentation de l'intensité de PL des pics à 621.8 et 622.6 nm relativement au pic à 620.8 nm. Ce changement de forme est dû à la saturation du site Eu<sub>21</sub> et à la part croissante de la PL du site Eu<sub>1</sub> dans l'intensité totale de PL. Le temps de montée semble donc lié au site Eu<sub>11</sub>. Pour confirmer ce point, nous avons réalisé de nouveaux enregistrements de dynamiques de PL du multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> aux temps courts dans des conditions (de densité d'excitation et de longueur d'onde de détection) où les contributions de chaque site sont exacerbées. La Figure III-21 montre l'exemple de l'échantillon M95C, dopé *in situ*, pour lequel la PL détectée à 620.2 nm provient à 95% de l'Eu<sub>2</sub> et celle à 622.4 nm à 85% de l'Eu<sub>1</sub> (ces pourcentages sont obtenus à partir de la reconstruction des spectres de PL avec les spectres des sites Eu<sub>1M</sub> et Eu<sub>2M</sub> comme sur la Figure III-8).

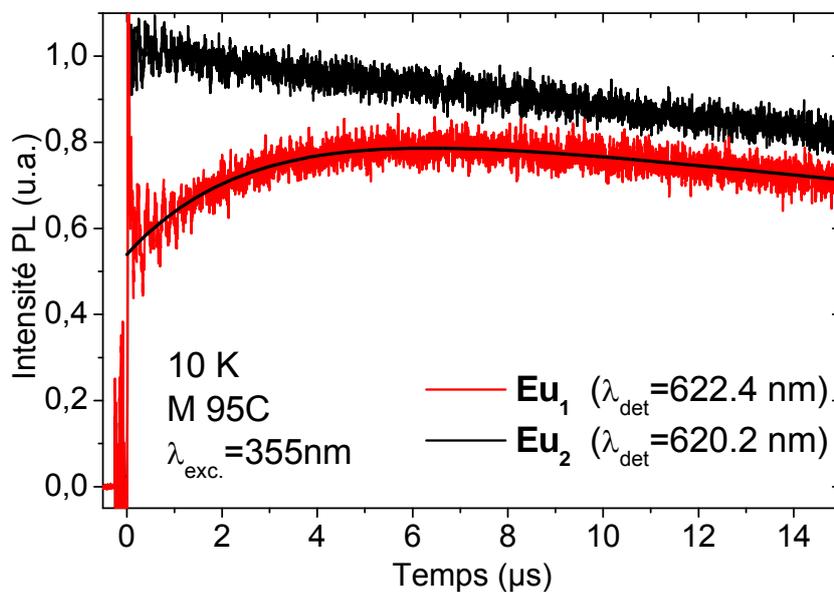


Figure III-21 : Dynamiques de PL aux temps courts du multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> pour les sites Eu<sub>1</sub> et Eu<sub>2</sub> à 10 K.

Ces deux dernières figures mettent donc une nouvelle fois en évidence la distinction entre les sites Eu<sub>1</sub> et Eu<sub>2</sub>. Quelle que soit la technique de dopage (implantation ou dopage *in situ*), la luminescence des sites Eu<sub>1</sub> présente toujours un temps de montée de plusieurs microsecondes qui n'est jamais observé pour les sites Eu<sub>2</sub>. Ceci confirme la similarité des sites Eu<sub>11</sub> et Eu<sub>1M</sub>.

Pour l'enregistrement de ces dynamiques aux temps courts, nous avons utilisé un photomultiplicateur Hamamatsu R3896 ( $\tau_{\text{rise time}}=2.2$  ns) relié à l'entrée  $50 \Omega$  d'un oscilloscope Tektronix TDS3032 (sans utilisation additionnelle d'un préamplificateur). La résolution temporelle du système de détection est alors de l'ordre de la nanoseconde et nous permet donc de sonder les dynamiques de la photoluminescence des ions  $\text{Eu}^{3+}$  à des temps très courts ( $\sim 10$  ns). Pour cette gamme de temps, nous n'avons observé de temps de montée pour aucun des deux sites, ce qui signifie que le transfert de l'excitation vers les ions de terre rare est très court et inférieur à 10 ns.

### b) Origine du temps de montée :

Nous pouvons supposer que ce temps de montée de plusieurs microsecondes est dû à l'excitation de certains ions  $\text{Eu}_1$  sur le multiplet  $^5\text{D}_1$  (qui se situe environ 0.2 eV au-dessus du multiplet  $^5\text{D}_0$ , Figure III-5c)). Ces ions excités sur le multiplet  $^5\text{D}_1$  relaxent ensuite vers le multiplet émetteur  $^5\text{D}_0$  par émission de phonons. Seuls certains des ions  $\text{Eu}_1$  sont excités par ce mécanisme. En effet, le temps de montée ne part pas de zéro, ce qui signifie qu'il existe également un deuxième chemin d'excitation des sites  $\text{Eu}_1$  excitant les ions "directement" vers  $^5\text{D}_0$ . Pour simuler les différentes dynamiques de PL observées, nous avons établi le système d'équations suivant :

- Equation de population du multiplet  $^5\text{D}_1$  :

$$\frac{dN_1^*(t)}{dt} = -\frac{N_1^*(t)}{\tau_1} \quad \text{avec } N_1^*(0) = N_{10} \quad \text{Équation III-17}$$

- Equation de population du multiplet  $^5\text{D}_0$  :

$$\frac{dN_0^*(t)}{dt} = -\frac{N_0^*(t)}{\tau_0} + a \cdot \frac{N_1^*(t)}{\tau_1} \quad \text{avec } 0 < a < 1 \text{ et } N_0^*(0) = N_{00} \quad \text{Équation III-18}$$

où  $N_0^*$  et  $N_1^*$  représentent, respectivement, le nombre d'ions  $\text{Eu}_1$  excités sur le multiplet  $^5\text{D}_0$  et  $^5\text{D}_1$ ,  $N_{00}$  et  $N_{10}$  les populations des niveaux  $^5\text{D}_0$  et  $^5\text{D}_1$  à la fin de l'impulsion laser,  $\tau_0$  et  $\tau_1$  les durées de vie des multiplets  $^5\text{D}_0$  et  $^5\text{D}_1$  et  $a$  le rapport de branchement entre  $^5\text{D}_1$  et  $^5\text{D}_0$  (la proportion d'ions excités sur  $^5\text{D}_1$  qui vont relaxer non-radiativement vers  $^5\text{D}_0$ ).

La résolution de ce système permet d'obtenir l'évolution temporelle des populations des multiplets <sup>5</sup>D<sub>0</sub> et <sup>5</sup>D<sub>1</sub> :

$$N_1^*(t) = N_{10} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad \text{Équation III-19}$$

$$N_0^*(t) = \left[ \frac{a \cdot N_{10} \cdot \tau_0 + N_{00} \cdot (\tau_0 - \tau_1)}{\tau_0 - \tau_1} \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) - \left[ \frac{a \cdot N_{10} \cdot \tau_0}{\tau_0 - \tau_1} \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad \text{Équation III-20}$$

$$\text{soit : } N_0^*(t) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + A_1 \cdot \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \quad \text{Équation III-21}$$

$$\text{avec } A_0 = N_{00} \quad \text{et} \quad A_1 = \frac{a \cdot N_{10} \cdot \tau_0}{\tau_0 - \tau_1}$$

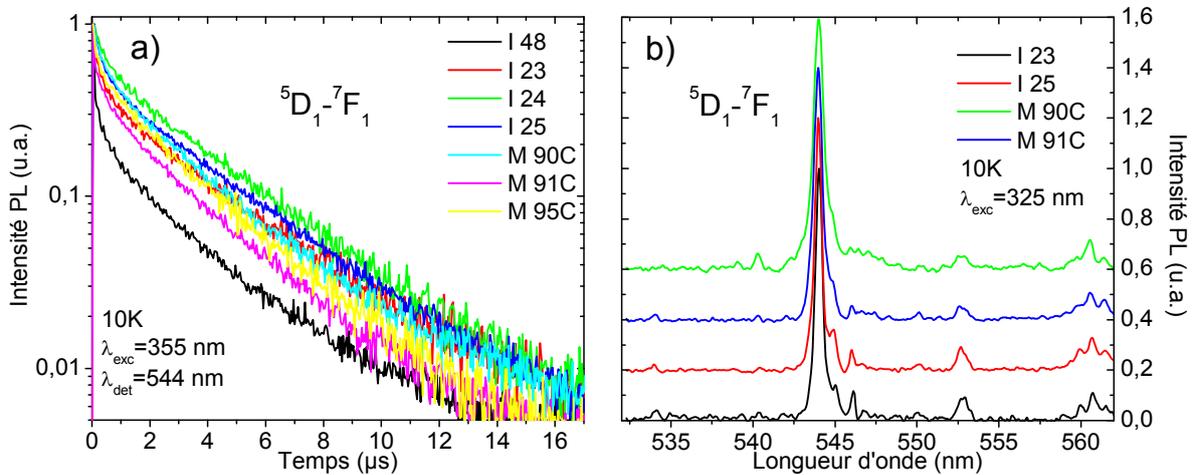


Figure III-22 : a) Déclins de PL de la transition <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> pour le site Eu<sub>1</sub> des échantillons de GaN dopés Eu<sup>3+</sup>. b) Spectre de PL de la transition <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> pour des échantillons de GaN dopés Eu<sup>3+</sup>.

L'accord entre la simulation des dynamiques de PL avec l'Equation III-20 et les déclins expérimentaux est très bon (Figure III-21) et permet d'obtenir une valeur de  $\tau_1$  égale à  $\sim 2.5-3 \mu\text{s}$ . Cette durée de vie est identique à celle que nous pouvons mesurer pour le multiplet <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (transition <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> autour de 543 nm) pour tous les échantillons (Figure III-22a)). De plus, la forme du spectre de PL de la transition <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> est identique d'un échantillon à l'autre et ne change pas avec la densité d'excitation (Figure III-22b)) ce qui indique que seuls les ions Eu<sub>1</sub> émettent à partir de ce niveau suite à une excitation bande à bande. Ces différentes remarques confirment notre hypothèse d'une excitation de certains ions Eu<sub>1</sub> vers <sup>5</sup>D<sub>0</sub> via <sup>5</sup>D<sub>1</sub>. L'excitation des deux sites d'ions Eu<sup>3+</sup> peut donc être schématisée de la façon suivante :

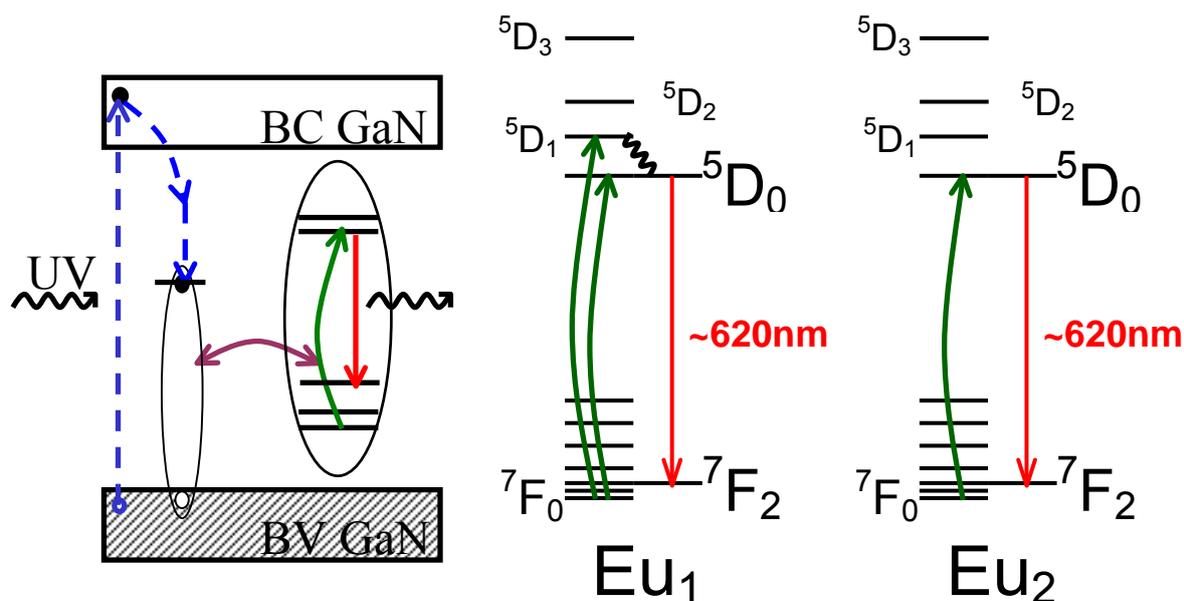


Figure III-23 : Représentation schématique des chemins d'excitation du multiplet  $^5D_0$  des ions  $Eu_1$  et  $Eu_2$  suite à une excitation bande à bande.

Toutefois, le passage par le multiplet  $^5D_1$  ne signifie pas que le transfert d'énergie ayant lieu lors de la recombinaison d'un exciton lié à la terre rare excite seulement le centre  $Eu_1$  vers ce multiplet  $^5D_1$ . Il se peut en effet que les multiplets supérieurs  $^5D_2$  et  $^5D_3$  soient également excités au cours de ce processus puis relaxent non-radiativement vers  $^5D_1$  puis  $^5D_0$ .

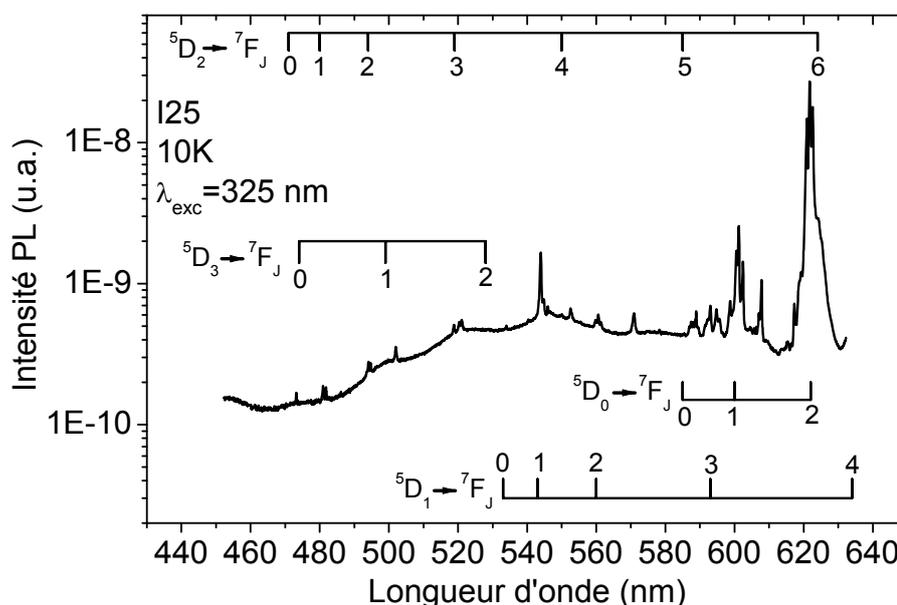


Figure III-24 : Spectre de PL, à 10 K, enregistré suite à une excitation bande à bande. Les transitions indiquées sont celles données par Andreev et al. [Andreev2006a].

L'excitation du multiplet  $^5D_3$  par transfert d'énergie quasi-résonant lors de la recombinaison d'un exciton lié à un piège situé 0.37 eV sous le bas de la bande de conduction

a d'ailleurs été envisagée par Sawahata *et al.* [Sawahata2005]. Nous n'avons pu vérifier cette proposition car la durée de vie des multiplets  $^5D_2$  et  $^5D_3$  est inférieure aux 80 ns de résolution temporelle de notre montage (dans ce cas, à la différence des expériences d'enregistrement des dynamiques aux temps courts, l'utilisation d'un préamplificateur Hamamatsu C1053, rendue nécessaire par les faibles intensités des signaux, réduit la gamme de temps accessible expérimentalement). Cependant, nous avons effectivement observé des transitions à partir du multiplet  $^5D_2$  suite à une excitation bande à bande en régime continu (Figure III-24).

## 2) Etude en température :

### a) Excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite :

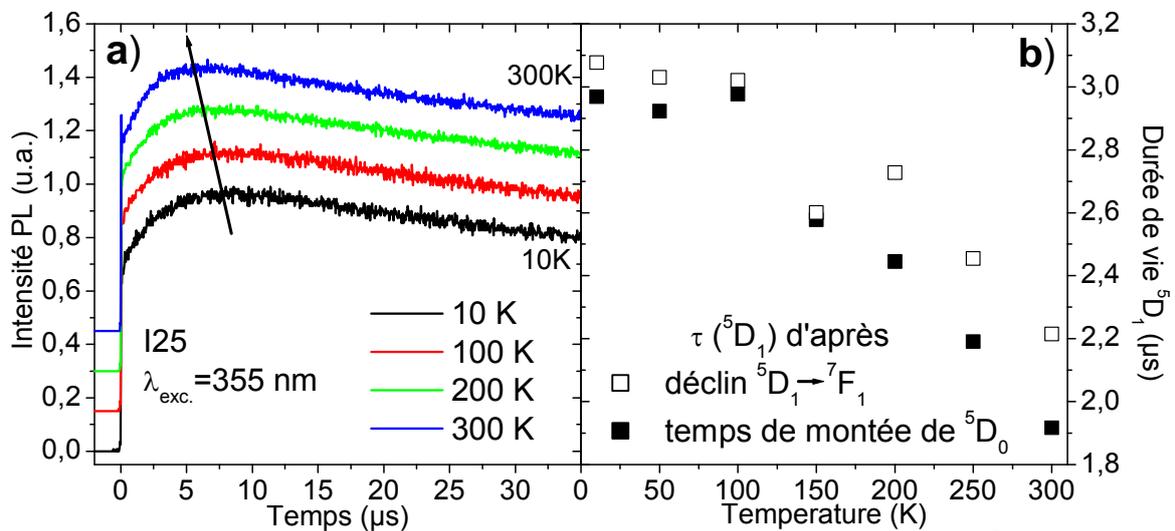


Figure III-25 : a) Evolution des dynamiques de PL aux temps courts du multiplet  $^5D_0$  pour le site  $Eu_1$  en fonction de la température. b) Comparaison, en fonction de la température, de la durée de vie du multiplet  $^5D_1$  obtenue lors de l'ajustement des dynamiques de PL de  $^5D_0$  avec celle mesurée sur les déclin de PL de la transition  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ .

Nous pouvons voir sur la Figure III-25a) que les dynamiques de PL aux temps courts du site  $Eu_1$  sont semblables entre 10 et 300K et présentent toujours un temps de montée caractéristique qui se réduit toutefois légèrement. L'évolution de ce temps de montée déterminé par ajustement des dynamiques de  $^5D_0$  à l'aide de l'Equation III-20 est cohérent avec la variation de la durée de vie du multiplet  $^5D_1$  mesurée sur les déclin de PL de la transition  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  (Figure III-25b)). Ceci confirme le mécanisme d'excitation du multiplet  $^5D_0$  du site  $Eu_1$  proposé, à savoir deux chemins d'excitation dont l'un se fait *via*  $^5D_1$ .

Alors que la durée de vie du multiplet  $^5D_0$  était pratiquement constante entre 10 K ( $\tau_{10}$ ) et 300 K ( $\tau_{300} \sim 0.9 \times \tau_{10}$ ), nous pouvons remarquer que la durée de vie de  $^5D_1$  chute de  $\sim 3$  μs

à  $\sim 2 \mu\text{s}$  dans la même gamme de température. Cette chute s'explique par les relaxations multiphonons de  ${}^5\text{D}_1$  vers  ${}^5\text{D}_0$  dont la probabilité augmente avec la température.

La probabilité et l'efficacité de ces deux chemins (passage par  ${}^5\text{D}_1$  ou excitation "directe" vers  ${}^5\text{D}_0$ ) ne varient pas avec la température. En effet, le rapport entre  $A_0$  et  $A_1$  (représentant dans l'Equation III-20 les proportions relatives de chaque chemin d'excitation,  $A_0$  pour la part de l'excitation "directe" vers  ${}^5\text{D}_0$  et  $A_1$  pour la part relative au passage par  ${}^5\text{D}_1$ ) est constant et environ égal à 2.

b) Excitation d'énergie inférieure à celle de la bande interdite :

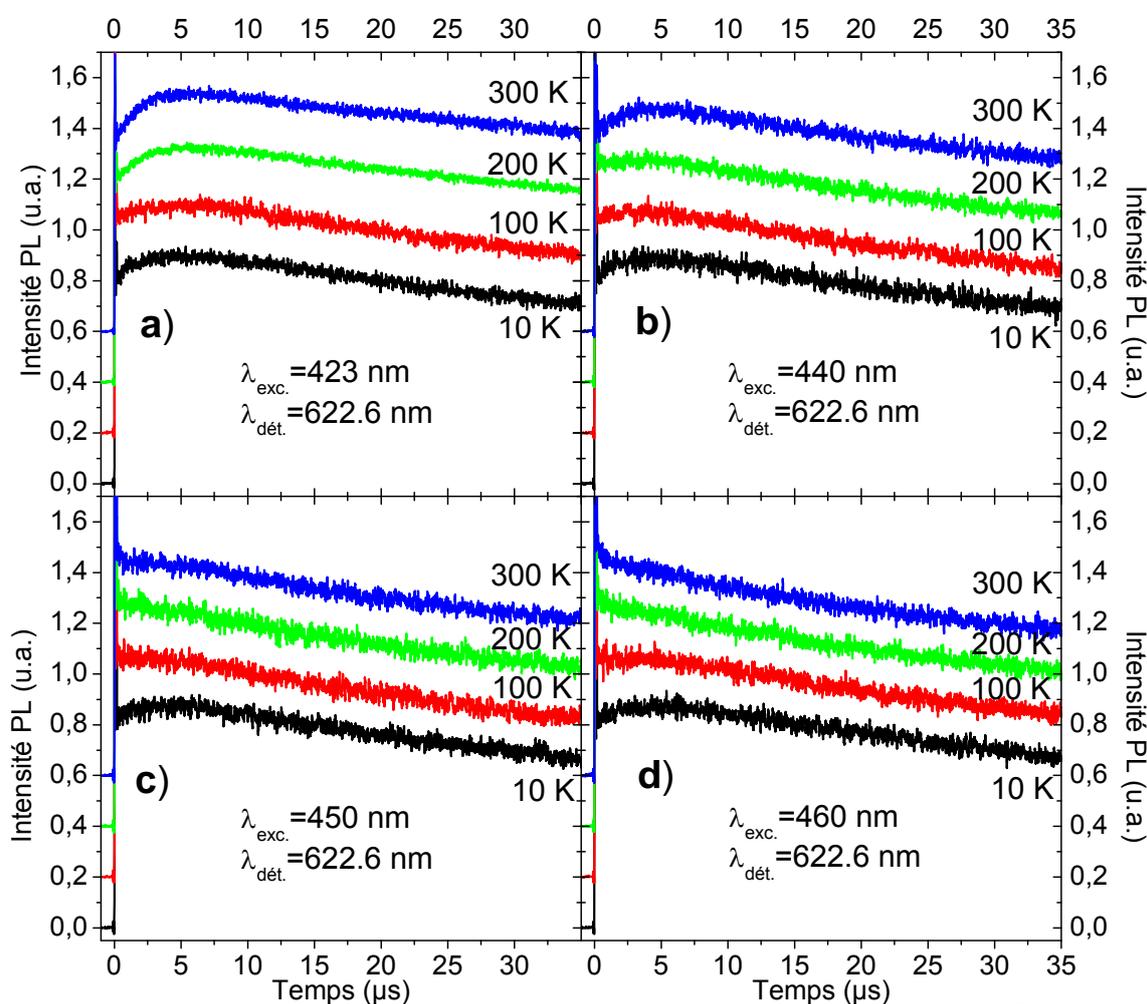


Figure III-26 : Evolution des dynamiques de PL aux temps courts du multiplet  ${}^5\text{D}_0$  pour le site  $\text{Eu}_1$  en fonction de la température pour quatre longueurs d'onde d'excitation différentes : a) 423 nm, b) 440 nm, c) 450 nm et d) 460 nm.

Contrairement au cas de l'excitation bande à bande, les dynamiques de PL changent fortement avec la température lors d'une excitation "en-dessous" de la bande interdite (Figure III-26). Ces variations des dynamiques de PL sont, de plus, différentes suivant la longueur

d'onde d'excitation. Ceci signifie que l'efficacité relative des deux chemins d'excitation (passage par <sup>5</sup>D<sub>1</sub> ou excitation "directe" vers <sup>5</sup>D<sub>0</sub>) varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation et/ou de la température. Ces changements sont mis en évidence par l'étude du rapport  $A_1/(A_0+A_1)$  obtenu lors de la procédure d'ajustement de ces différentes dynamiques à l'aide de l'Equation III-20 (Figure III-27). Ce rapport  $A_1/(A_0+A_1)$  représente la part relative du chemin d'excitation *via* <sup>5</sup>D<sub>1</sub> comparée à l'ensemble des chemins d'excitation vers <sup>5</sup>D<sub>0</sub>.

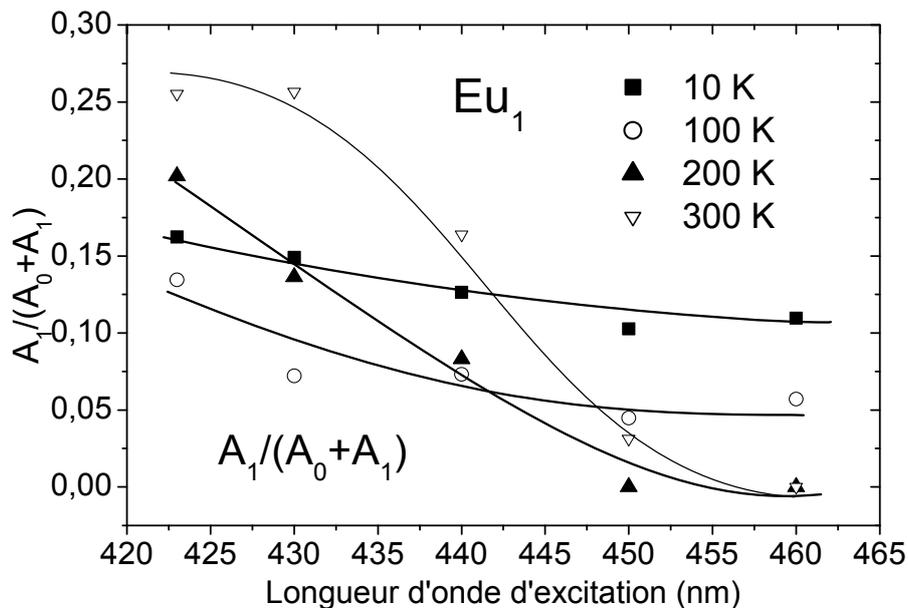


Figure III-27 : Dépendance en longueur d'onde du rapport  $A_1/(A_0+A_1)$  entre 10 et 300 K. Les traits pleins ont pour but de guider l'œil.

La Figure III-27 montre, d'une part, que l'efficacité du chemin d'excitation passant par <sup>5</sup>D<sub>1</sub> augmente à mesure que la longueur d'onde d'excitation diminue et, d'autre part, que cette efficacité accrue aux courtes longueurs d'onde d'excitation est de plus en plus prononcée lorsque la température augmente.

L'évolution de ces courbes ne peut être expliquée si un seul piège prend part à l'excitation de l'Eu<sub>1</sub>. En effet, l'excitation des ions Eu<sub>1</sub> a lieu par transfert d'énergie lors de la recombinaison non-radiative d'un exciton lié à un piège. L'efficacité de ce transfert d'énergie dépend notamment du recouvrement spectral entre les spectres d'émission de l'exciton et d'absorption de la terre rare (Chapitre II-D-1). Une fois l'exciton créé, la probabilité de transfert vers <sup>5</sup>D<sub>0</sub> ou <sup>5</sup>D<sub>1</sub> est donc proportionnelle au recouvrement spectral de l'absorption de chacun de ces niveaux avec l'émission de l'exciton lié au piège. Le rapport d'efficacité d'excitation entre les deux chemins doit donc être constant et est déterminé par le rapport des intégrales de recouvrement respectives. Si nous faisons l'hypothèse d'un seul type de piège lié aux ions Eu<sub>1</sub>, alors quelle que soit la longueur d'excitation le rapport  $A_1/(A_0+A_1)$  se doit

d'être constant. Il ne peut donc y avoir de variation du rapport  $A_1/(A_0+A_1)$  avec la longueur d'onde d'excitation à une température donnée comme observé sur la Figure III-27.

Pour expliquer ces évolutions, il est nécessaire d'envisager que l'excitation des ions  $\text{Eu}_1$  provient de la recombinaison d'excitons liés à deux pièges différents. L'évolution du rapport  $A_1/(A_0+A_1)$  avec la longueur d'onde d'excitation et la température serait alors due à des changements de forme ainsi qu'au décalage en énergie des spectres d'absorption et d'émission des deux pièges différents couplés à l' $\text{Eu}_1$ .

## E) Extinction thermique de la luminescence des ions $\text{Eu}^{3+}$ :

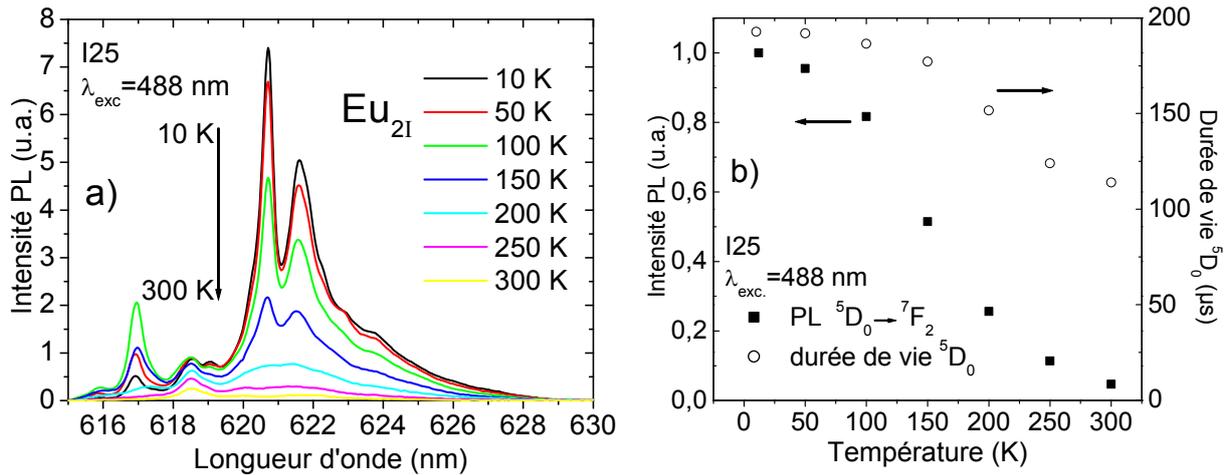
Les derniers paragraphes nous ont permis de mettre en évidence que les mécanismes et les efficacités d'excitation des deux types d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  étaient différents. Nous allons maintenant étudier plusieurs facteurs affectant la luminescence de ces deux centres à commencer par la température.

### 1) Transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dans les échantillons implantés :

#### a) Extinction thermique de l' $\text{Eu}_2$ :

Nous avons vu au paragraphe III-B-2, que le centre  $\text{Eu}_{21}$  pouvait être excité sélectivement par un laser à 488 nm dont la densité d'excitation est faible. L'utilisation d'un tel laser nous permet donc d'étudier la dépendance en température de la PL de ce site  $\text{Eu}_{21}$  (Figure III-28a)). L'extinction de la luminescence liée à ce centre  $\text{Eu}_{21}$  est pratiquement totale (~5% de la PL à 10 K) à température ambiante dans les échantillons implantés.

Les dépendances, en fonction de la température, de la PL de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (autour de 620 nm) et de la durée de vie du multiplet  ${}^5\text{D}_0$  pour le site  $\text{Eu}_{21}$  sont clairement distinctes (Figure III-28b)). L'extinction de la luminescence du site  $\text{Eu}_{21}$  avec la température n'est donc pas uniquement due aux mécanismes de recombinaison non-radiatifs affectant les ions  $\text{Eu}_{21}$  excités. Il semble en effet que des processus activés thermiquement bloquent également le chemin d'excitation vers des ions  $\text{Eu}_{21}$  dont l'excitation est possible à basse température. La dissociation d'un exciton du fait de la thermalisation d'un des porteurs de la paire électron-trou [Nyein2003] fait partie des mécanismes apparaissant avec la température qui peuvent empêcher l'excitation de certains sites optiquement actifs.



**Figure III-28 :** a) Spectres de PL du site Eu<sub>2I</sub> en fonction de la température pour  $\lambda_{exc}=488$  nm.  
 b) Comparaison des évolutions de la PL de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (autour de 620 nm) et de la durée de vie du multiplet  $^5D_0$  pour le site Eu<sub>2I</sub> avec la température.

Suite à une excitation bande à bande, les spectres de PL enregistrés, à 300 K, pour tous les échantillons implantés sont identiques au spectre de PL de l'échantillon I48 ( $T_{recuit}=1000^\circ\text{C}$ ) qui ne contient que des centres Eu<sub>1</sub>. Ceci signifie que le site Eu<sub>2I</sub> n'émet pas non plus à température ambiante suite à une excitation bande à bande.

### b) Extinction thermique de l'Eu<sub>1</sub> :

L'évolution de l'intensité de PL du site Eu<sub>1I</sub> peut être mesurée par l'étude de l'échantillon I48. Suite à une excitation bande à bande, la chute de luminescence liée au site Eu<sub>1I</sub> est de 35% entre 10 et 300 K. Cette chute est caractéristique du site Eu<sub>1I</sub> dans tous les échantillons implantés. En effet, même dans les échantillons recuits à plus de 1100°C qui contiennent les deux types de sites Eu<sub>1I</sub> et Eu<sub>2I</sub>, nous retrouvons une extinction de l'ordre de 35% à température ambiante. Le Tableau III-3 présentait les valeurs de la durée de vie du multiplet  $^5D_0$  en fonction de la température pour différents échantillons. Celle-ci chutait d'environ 10% entre 10 et 300 K pour les ions Eu<sub>1I</sub> dans les quatre échantillons implantés. Comme pour l'ion Eu<sub>2I</sub>, il semble donc que des processus activés thermiquement affectant le chemin d'excitation d'avantage que les ions de terre rare excités soient responsables de la variation de l'intensité de PL lorsque la température augmente.

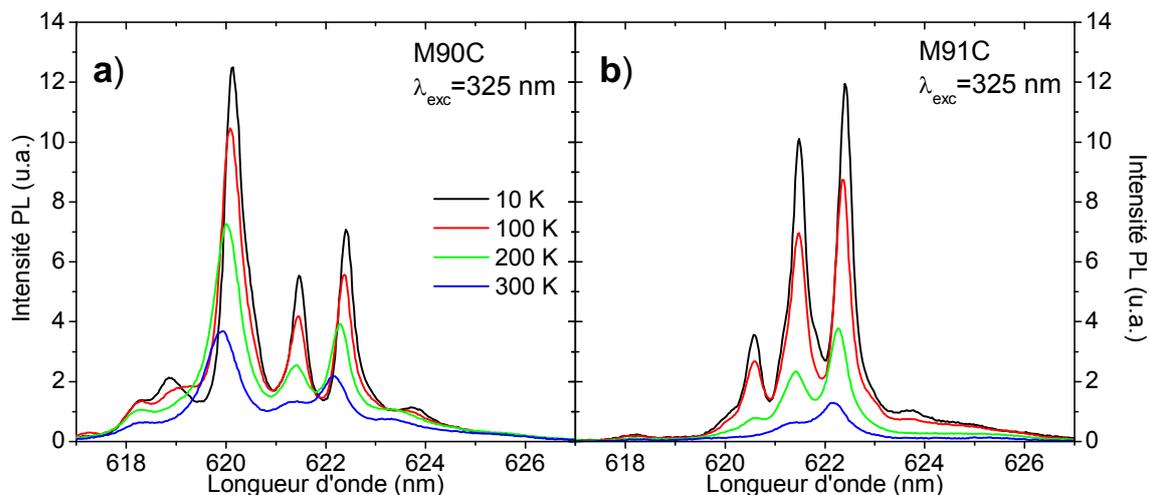
2) Transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  dans les échantillons dopés *in situ* :

Figure III-29 : Spectres de PL des échantillons dopés *in situ* a) M90C et b) M91C suite à une excitation bande à bande en fonction de la température.

Dans les échantillons dopés *in situ*, la situation est plus compliquée. En effet la chute de PL entre 10 et 300 K semble être similaire pour les ions  $\text{Eu}_{1\text{M}}$  et  $\text{Eu}_{2\text{M}}$  à l'intérieur d'un échantillon. Par contre, cette baisse d'intensité de PL est différente d'un échantillon à l'autre (Figure III-29). Pour ce type d'échantillons également, les chutes d'intensité de PL observées sont plus fortes que celles des durées de vie du multiplet  ${}^5\text{D}_0$ . Par exemple, pour l'échantillon M91C qui contient uniquement le site  $\text{Eu}_{1\text{M}}$ , la durée de vie de ce centre baisse seulement de  $\sim 10\%$  lorsque la température augmente de 10 à 300K ( $-10\%$ ) alors que l'intensité de PL chute jusqu'à  $\sim 15\%$  de sa valeur à basse température. Des processus activés thermiquement diminuent, cette fois encore, le nombre total d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  excitable suite à une excitation bande à bande. Le Tableau III-9 compile les différentes variations d'intensité de PL des sites  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  pour plusieurs échantillons dopés par implantation ou *in situ*.

Echantillon	Site	Rapport $I_{300\text{K}}/I_{12\text{K}}$
I48, I23, I24, I25	$\text{Eu}_{1\text{I}}$	$\sim 60\text{-}65\%$
	$\text{Eu}_{2\text{I}}$	$\sim 3\text{-}4\%$
M 90C	$\text{Eu}_{1\text{M}}$	$\sim 45\%$
	$\text{Eu}_{2\text{M}}$	$\sim 45\%$
M 91C	$\text{Eu}_{1\text{M}}$	$\sim 15\%$
M 95C	$\text{Eu}_{1\text{M}}$	$\sim 65\%$
	$\text{Eu}_{2\text{M}}$	$\sim 65\%$

Tableau III-9 : Rapport des intensités de PL de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  entre 10 et 300 K pour différents échantillons de GaN : $\text{Eu}^{3+}$  suite à une excitation bande à bande.

## F) Conclusion et bilan :

Ce chapitre nous a donc permis de mettre en évidence la présence de deux centres Eu<sup>3+</sup> optiquement actifs dans le GaN suite à une excitation non-résonante, quelle que soit la technique de dopage (par implantation ou dopage *in situ*). Plusieurs indices nous permettent de penser que l'un de ces sites, le site Eu<sub>1</sub>, est le site substitutionnel du gallium. Tout d'abord, il se retrouve dans tous les échantillons malgré les grandes différences entre les deux méthodes de dopage. Ensuite, il est identique au site majoritaire excité de façon résonante. Enfin, le spectre de PL de ce site présente des raies fines ce qui signifie que son environnement est très peu perturbé.

Le deuxième centre, Eu<sub>2</sub>, est par contre différent d'une technique de dopage à l'autre. Il présente toutefois des caractéristiques spectroscopiques similaires telles qu'un spectre de PL très élargi. L'existence de défauts proches de ce centre est probablement responsable de cet élargissement inhomogène

A l'instar des ions Er<sup>3+</sup> et Tm<sup>3+</sup>, les ions Eu<sup>3+</sup> (Eu<sub>1</sub> et Eu<sub>2</sub>) pouvant être excités de façon non-résonante ne sont qu'une faible proportion (de quelques pourcents) de l'ensemble des ions optiquement actifs.

L'excitation de ces deux sites ne s'opère pas lors de la recombinaison des excitons libres, mais plutôt par transfert d'énergie lors de la recombinaison d'excitons liés à des pièges peu distants de la terre rare. Pour caractériser l'efficacité de l'excitation des ions Eu<sup>3+</sup>, nous avons utilisé un modèle permettant d'obtenir une valeur de la section efficace d'excitation effective prenant en compte toutes les étapes du chemin d'excitation de la terre rare (notamment l'étape de capture de porteurs et celle de transfert d'énergie).

La faible distance entre les pièges et les ions Eu<sub>2</sub> rend l'excitation de ce centre environ dix fois plus efficace que celle du site Eu<sub>1</sub>. Lors d'une excitation "au-dessus" de la bande interdite, l'ordre de grandeur de la section efficace d'excitation effective est de  $\sim 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> pour le site Eu<sub>2</sub> et de  $\sim 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> pour le site Eu<sub>1</sub>. Cette valeur est divisée par  $\sim 300$  dans le cas d'une excitation "en-dessous" de la bande interdite mais reste encore bien supérieure à celle de l'excitation résonante.

Les chemins d'excitation de la luminescence des deux sites Eu<sub>1</sub> et Eu<sub>2</sub> sont également distincts. L'étude des dynamiques de PL du multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> a, en effet, montré que le transfert d'énergie depuis l'exciton lié se fait uniquement vers le multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> pour le site Eu<sub>2</sub>. L'excitation du site Eu<sub>1</sub> implique, quant à elle, la recombinaison d'excitons liés à deux pièges

différents qui peuvent transférer leur énergie à la fois vers  $^5D_0$  et vers les multiplets supérieurs  $^5D_1$ ,  $^5D_2$  ou  $^5D_3$ .

Nous avons étudié plusieurs paramètres pouvant accroître la PL des couches minces de GaN :Eu<sup>3+</sup> : le recuit thermique, la séquence d'ouverture et de fermeture des flux d'éléments III et V lors d'une croissance par IGE et le codopage. Cette augmentation de PL peut résulter de l'augmentation du nombre de centres optiquement actifs et/ou d'une meilleure efficacité d'excitation. Le recuit thermique à 1300°C des échantillons implantés a permis de multiplier par ~50 le nombre de centres optiquement actifs suite à une excitation bande à bande comparé à un recuit à 1000°C. Par contre, le codopage par différents éléments (Zn, Mg et Si) d'échantillons implantés Eu<sup>3+</sup> n'a montré aucun effet ni sur le nombre de centres luminescents ni sur l'efficacité de leur excitation. L'effet de la durée d'ouverture de la source d'éléments III durant un cycle de croissance par IGE est difficile à expliquer. En effet, aucune corrélation évidente n'a pu être faite entre ces séquences d'épitaxie et l'intensité de PL.

L'émission stimulée de l'ion Eu<sup>3+</sup> a récemment été démontrée dans des couches minces de GaN épitaxiées sur des substrats de saphir [Park2006] et de silicium [Park2005]. Ces couches comportent également deux centres optiquement actifs, mais un seul des deux sites, le site Eu<sub>x</sub>, semble responsable de l'émission stimulée. Ce site a des propriétés très semblables à celles que nous avons observées pour le site Eu<sub>2</sub> (notamment un spectre identique, une émission aux courtes longueurs d'onde par rapport au site substitutionnel, mais aussi une grande section efficace d'excitation). C'est pourquoi il est extrêmement important de bien comprendre les mécanismes d'excitation de ce site et ce notamment grâce à la comparaison entre différentes techniques de dopage. L'optimisation de ce matériau en tant qu'émetteur laser nécessite également la compréhension des mécanismes d'extinction de la PL. L'effet de la température a été présenté en fin de chapitre, mais le facteur d'extinction le plus important est sans doute l'interaction des terres rares excitées avec les porteurs libres qui seront présents en très grand nombre dans le cadre d'un fonctionnement laser pompé électriquement. C'est pourquoi le prochain chapitre s'intéressera particulièrement aux mécanismes d'extinction de la PL des ions de terre rare dans le GaN et notamment à cet effet Auger entre les terres rares excitées et des porteurs libres.



---

Chapitre IV :  
Expériences à deux lasers

---

<b>A) Expériences combinant deux sources lasers continues :</b>	<b>156</b>
1) Montage expérimental :	156
2) Spectres de PL lors de l'utilisation simultanée de deux lasers continus (GaN :Er <sup>3+</sup> ):	157
3) Extinction mutuelle de la luminescence de l'Er <sup>3+</sup> en présence de deux lasers :	159
a) Origine de la chute d'intensité de PL :	159
b) Fonctionnement de la détection synchrone :	161
4) Mécanismes d'extinction envisageables :	162
a) Mécanismes potentiels mais peu pertinents :	163
b) L'effet Auger :	165
b) La photo-ionisation des pièges :	170
5) Détermination de l'origine de l'extinction :	172
a) Evolution des coefficients P <sub>Kr</sub> et P <sub>HeCd</sub> avec le flux de photons des différents lasers:	172
b) Simulation de la variation des coefficients P <sub>Kr</sub> et P <sub>HeCd</sub> :	174
c) Résumé des résultats obtenus :	175
<b>B) Expériences combinant un laser impulsionnel et un laser continu :</b>	<b>176</b>
1) Présentation de l'expérience :	176
a) Dispositif expérimental :	176
b) Dépendance de l'amplitude du déclin de PL avec la densité d'excitation du laser continu :	179
i) Effet Auger :	180
ii) Photo-ionisation :	181
c) Dépendance de la durée de vie du déclin de PL avec la densité d'excitation du laser CW :	182
2) Combinaison d'un laser impulsionnel et d'un laser continu d'énergie supérieure à celle de la bande interdite (HeCd) :	184
a) GaN :Er <sup>3+</sup> :	184
b) GaN :Eu <sup>3+</sup> :	187
c) Conclusions :	190
3) Combinaison d'un laser impulsionnel et d'un laser continu d'énergie inférieure à celle de la bande interdite :	190
a) GaN :Er <sup>3+</sup> :	190
b) Mesures de photo-courant :	196
c) GaN :Eu <sup>3+</sup> :	200
d) Résumé des résultats obtenus :	201
<b>C) Détermination de la profondeur du piège métastable :</b>	<b>202</b>
1) Présentation de l'expérience :	202
2) Effet Auger simple :	205
3) Effet Auger avec des porteurs libres provenant de la photo-ionisation d'un piège métastable :	207
<b>D) Détermination du temps de transfert vers les ions de terre rare :</b>	<b>210</b>
<b>E) Conclusion et bilan :</b>	<b>211</b>

Dans les précédents chapitres, nous nous sommes principalement intéressés aux mécanismes d'excitation permettant la luminescence de la terre rare. L'excitation de la terre rare résulte du transfert d'énergie non radiatif s'opérant lors de la recombinaison d'une paire électron-trou liée à un piège. Cet exciton peut être généré optiquement par une excitation bande à bande (les porteurs libres ainsi créés se retrouvent alors capturés sur des niveaux d'énergie permis à l'intérieur de la bande interdite) ou d'énergie inférieure à celle de la bande interdite (le porteur est alors directement promu vers un piège situé à l'intérieur de la bande interdite).

L'étape de capture du porteur sur un piège, bien que couramment mentionnée pour expliquer les phénomènes observés n'a jamais été mise en évidence expérimentalement pour les systèmes à base de nitrures. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons donc développé différentes expériences combinant deux sources lasers (successivement deux lasers continus, un laser continu et un laser impulsionnel et enfin deux lasers fonctionnant en régime impulsionnel).

L'objectif constant de ces expériences à deux lasers était d'exciter la luminescence de la terre rare avec un premier laser puis de venir perturber soit le chemin d'excitation, soit la luminescence de la terre rare elle-même par l'ajout d'une seconde source lumineuse.

Les expériences que nous présentons dans ce chapitre nous ont permis, dans un premier temps, de confirmer le bien fondé du schéma d'excitation envisagé précédemment mais, également d'étudier plus en détail certains mécanismes responsables de l'extinction de la luminescence des terres rares insérées dans une matrice semi-conductrice à base de nitrures d'éléments III. De plus, en raison de la similarité des résultats obtenus pour les deux ions de terre rare étudiés, à savoir l'euporium et l'erbium, nous pouvons envisager que ces résultats puissent s'appliquer à d'autres systèmes.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le jeu d'échantillons dopés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  présenté lors du chapitre III, mais aussi un échantillon implanté par l'ion erbium ( $\Omega 122\text{BC}$ ).

Les conditions de synthèse des échantillons dopés  $\text{Eu}^{3+}$  peuvent être retrouvées au début du troisième chapitre. Les caractéristiques de l'échantillon implanté  $\Omega 122\text{BC}$  sont quant à elles résumées dans le paragraphe suivant.

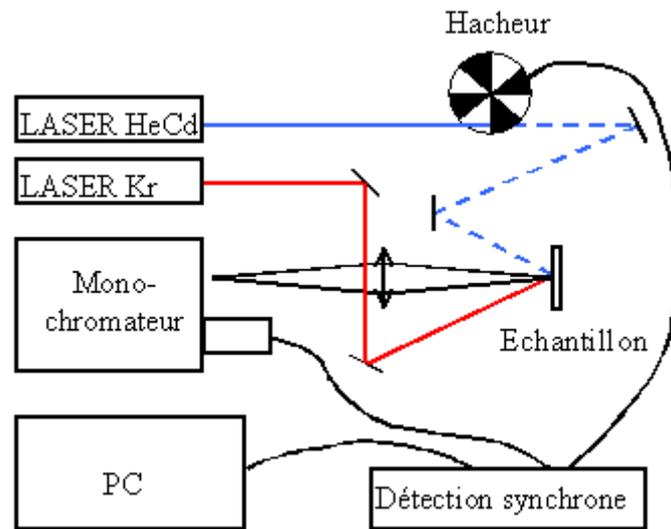
Cet échantillon  $\Omega 122\text{BC}$  consiste en une couche de nitrure de gallium de  $1.2\mu\text{m}$  d'épaisseur déposée par MOCVD à  $1040^\circ\text{C}$  sur un substrat de saphir orienté suivant la direction  $\langle 0001 \rangle$  puis implanté à l'Université Catholique de Louvain (KUL) dans le groupe d'A. Vantomme. Pour procéder à l'implantation à température ambiante, une dose de  $2.5 \times$

$10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> et une énergie de 80 keV ont été choisies afin de limiter la production de défauts. L'échantillon, protégé par une couche de nitrure de gallium non-implantée, a ensuite été recuit à 950°C sous atmosphère d'azote pendant 30 minutes.

## A) Expériences combinant deux sources lasers continues :

### 1) Montage expérimental :

La Figure IV-1 présente un schéma simplifié du montage que nous avons réalisé :



**Figure IV-1 : Schéma du montage permettant l'excitation simultanée par deux sources lasers.**

Il comporte deux sources lasers fonctionnant en régime continu dont les points de focalisation se superposent à la surface de l'échantillon. Un diaphragme métallique de diamètre variable (mais choisi préférentiellement égal à 2 mm) est placé sur l'échantillon afin d'assurer un bon recouvrement spatial des deux lasers. Sur le trajet lumineux de l'un des faisceaux, nous avons placé un hacheur mécanique connecté à un système de détection synchrone. Nous avons donc un faisceau laser éclairant l'échantillon de façon continue et un deuxième modulé à une fréquence fixe de quelques dizaines de hertz.

La photoluminescence émise par l'échantillon comporte ainsi deux composantes, à savoir un fond continu provenant de la PL relative au laser non modulé (laser Kr sur la Figure IV-1) et un signal de PL lié au laser modulé à la fréquence du hacheur (laser HeCd sur la Figure IV-1). Ces signaux de PL détectés après passage dans un monochromateur, sont analysés par une détection synchrone qui réalise un filtrage en fréquence des signaux pour ne conserver que ceux présentant une fréquence de modulation identique à celle du hacheur.

Ce filtrage, en nous affranchissant du signal de PL continu, nous permet donc, en théorie, de ne détecter que le signal de PL résultant de l'excitation de l'échantillon par le laser modulé (laser HeCd sur la Figure IV-1). Ainsi, il nous est possible d'étudier la perturbation induite par le second laser continu sur la PL excitée par le premier laser modulé.

## 2) Spectres de PL lors de l'utilisation simultanée de deux lasers continus (GaN :Er<sup>3+</sup>):

Lors de l'étude de l'échantillon implanté  $\Omega 122BC$  (GaN :Er<sup>3+</sup>), plusieurs combinaisons de sources lasers ont été utilisées et ont abouti à des résultats similaires. C'est pourquoi nous ne présenterons ici que le cas de l'association d'un laser HeCd (émettant à 325 nm, d'énergie supérieure à celle de la bande interdite) et d'un laser Kr fonctionnant à la longueur d'onde de 647 nm (d'énergie inférieure à celle de la bande interdite). Cet arrangement a l'avantage d'être celui permettant la présentation la plus exhaustive des mécanismes pouvant entrer en jeu lors de l'éclairement simultané par deux sources lumineuses d'un échantillon de nitrure de gallium dopé par des ions de terre rare.

Avant d'analyser les signaux de PL enregistrés lors de l'utilisation conjointe des deux rayonnements laser, nous allons tout d'abord nous intéresser aux spectres de PL obtenus lorsque les deux sources excitatrices sont employées séparément (Figure IV-2).

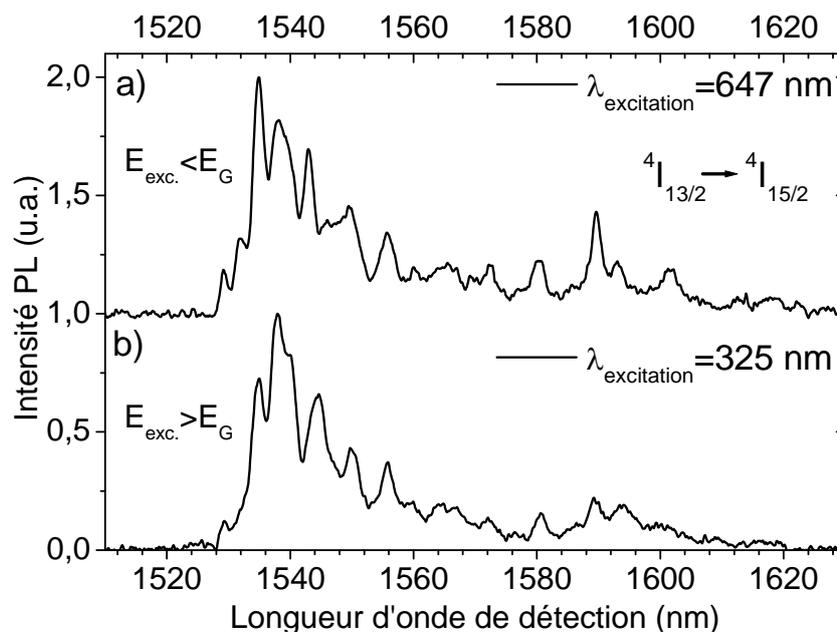
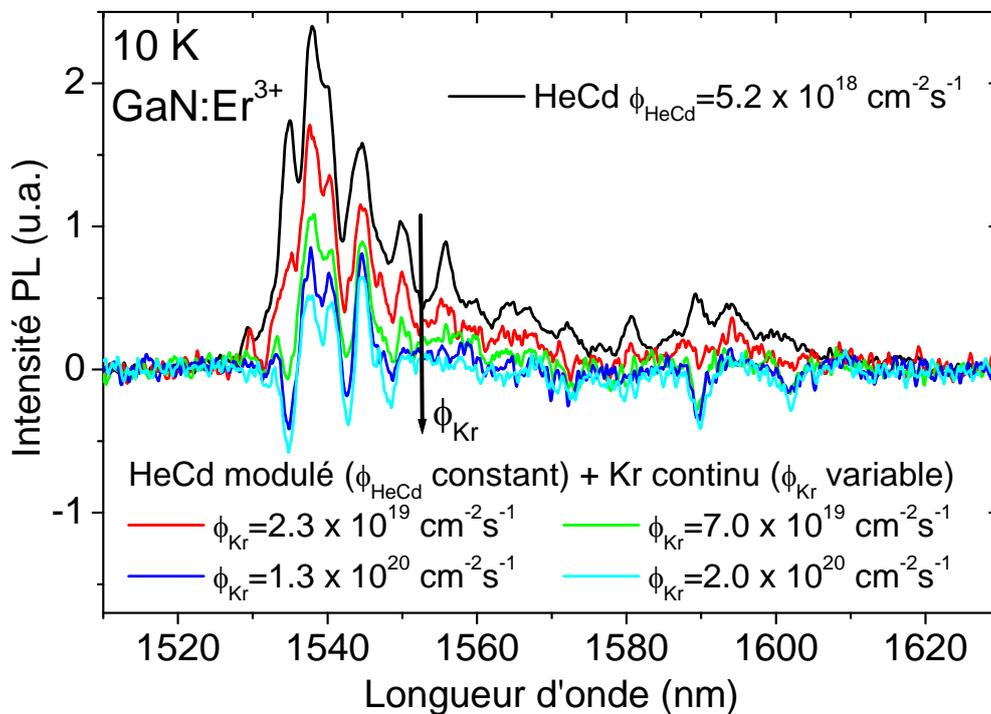


Figure IV-2 : Spectres de PL normalisés de l'échantillon  $\Omega 122BC$  à 10 K pour deux longueurs d'onde d'excitation a) 647 nm (laser Kr) et b) 325 nm (laser HeCd).

Les longueurs d'onde associées à chacun de ces deux lasers ( $\lambda_{exc.}=647$  nm et  $\lambda_{exc.}=325$  nm) ne sont résonantes avec aucune des transitions depuis le multiplet fondamental de l' $Er^{3+}$ . Elles n'autorisent donc qu'une excitation indirecte (par l'intermédiaire de pièges) des ions erbium. Les spectres de PL relatifs à chacune des deux longueurs d'onde d'excitation sont clairement différents (Figure IV-2), ce qui indique que des sites distincts sont excités pour chacune d'elles.

La Figure IV-3 montre le signal de PL détecté lorsque le laser HeCd (dont le flux de photons est constant) est modulé tandis que le laser Kr illumine l'échantillon de façon continue avec une densité d'excitation variable ( $0-2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).



**Figure IV-3 : Spectres de PL enregistrés lors de l'éclairement simultané de l'échantillon par deux lasers (HeCd modulé et Kr continu) pour différentes densités d'excitation du laser Kr.**

Nous pouvons observer, sur la Figure IV-3, que l'utilisation simultanée de ces deux lasers entraîne une chute d'intensité du signal lumineux associé au laser HeCd (le seul à être modulé) qui s'accroît à mesure que le flux de photons du laser Kr augmente. Cette baisse de l'intensité du signal de PL s'accompagne en outre d'un changement de forme des spectres de PL enregistrés. Nous pouvons remarquer qu'aucun de ces spectres ne correspond à l'un de ceux présentés sur la Figure IV-2, mais également que le signal détecté prend des valeurs négatives pour certaines longueurs d'onde lorsque la densité d'excitation du laser Kr augmente.

### 3) Extinction mutuelle de la luminescence de l'Er<sup>3+</sup> en présence de deux lasers :

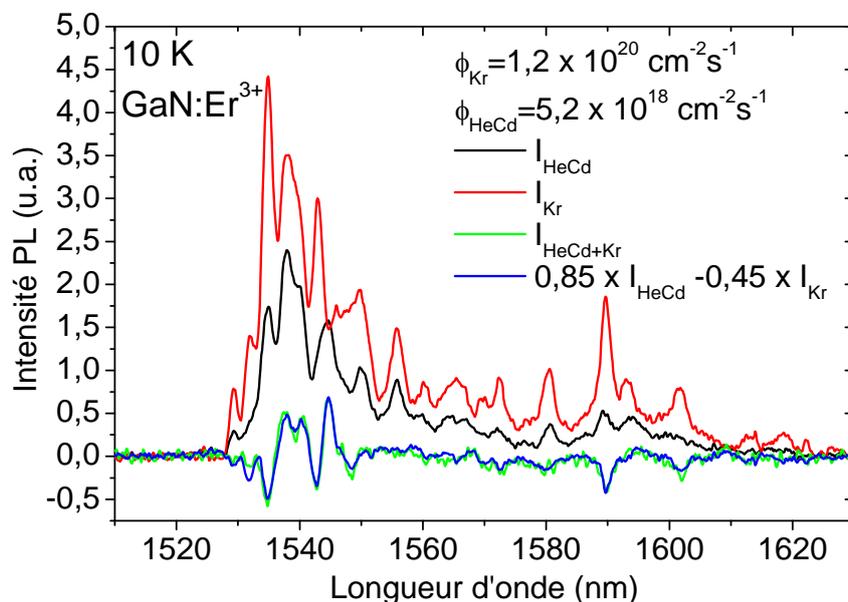
#### a) Origine de la chute d'intensité de PL :

Les spectres de la Figure IV-3 sont en fait des combinaisons linéaires des spectres de PL enregistrés avec chacun des deux lasers pris séparément (présentés sur la Figure IV-2). La contribution du spectre lié au Kr (non modulé) apparaît alors comme étant de signe négatif.

$$I_{\text{HeCd+Kr}} = \alpha \cdot I_{\text{HeCd}} - \beta \cdot I_{\text{Kr}} \quad \text{Équation IV-1}$$

où  $I_{\text{HeCd+Kr}}$ ,  $I_{\text{HeCd}}$  et  $I_{\text{Kr}}$  représentent, respectivement, les spectres de PL enregistrés lors de l'utilisation simultanée des lasers HeCd et Kr, lors de l'utilisation du laser HeCd seul et lors de l'utilisation du laser Kr seul.  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients employés pour la recombinaison linéaire que nous expliciterons par la suite.

La Figure IV-4 présente un exemple de reconstruction du spectre enregistré dans des conditions d'excitation simultanée de l'échantillon par les deux lasers HeCd et Kr ( $I_{\text{HeCd+Kr}}$ ) avec une combinaison linéaire des deux spectres de la Figure IV-2 ( $I_{\text{Kr}}$  et  $I_{\text{HeCd}}$ ). Dans les conditions énoncées sur cette figure ( $\phi_{\text{Kr}}=1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  et  $\phi_{\text{HeCd}}=5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  valent, respectivement, 0,85 et 0,45.



**Figure IV-4 :** Recombinaison du spectre de PL enregistré lors de l'excitation simultanée par deux lasers à l'aide d'une combinaison linéaire des spectres de PL enregistrés lors de l'utilisation séparée des 2 lasers.

Cette contribution liée au laser Kr peut paraître surprenante. En effet, l'utilisation de la détection synchrone devrait nous permettre de nous affranchir du signal de PL non modulé lié

à ce laser. Le fait qu'il intervienne dans les spectres de PL de la Figure IV-3 ne peut s'expliquer que par l'apparition d'une modulation de ce signal.

L'origine de cette modulation réside dans le fait que le laser HeCd modulé vient faire chuter la luminescence liée au laser Kr dont l'intensité devrait être constante. Cette chute d'intensité n'apparaît bien sûr qu'aux instants où le laser HeCd illumine l'échantillon, comme indiqué sur la Figure IV-5d). De ce fait, l'intensité liée au laser Kr, qui devrait être continue (Figure IV-5b), va se trouver modulée, cette modulation étant en opposition de phase avec celle du laser HeCd (Figure IV-5 c et d).

En raison du principe de fonctionnement de la détection synchrone, que nous détaillerons dans le prochain paragraphe, cette modulation induite d'amplitude  $\beta \cdot I_{Kr}$  de la PL liée au laser Kr est détectée comme un signal de PL négatif car elle est en opposition de phase avec la modulation du hacheur placé sur le trajet du laser HeCd.

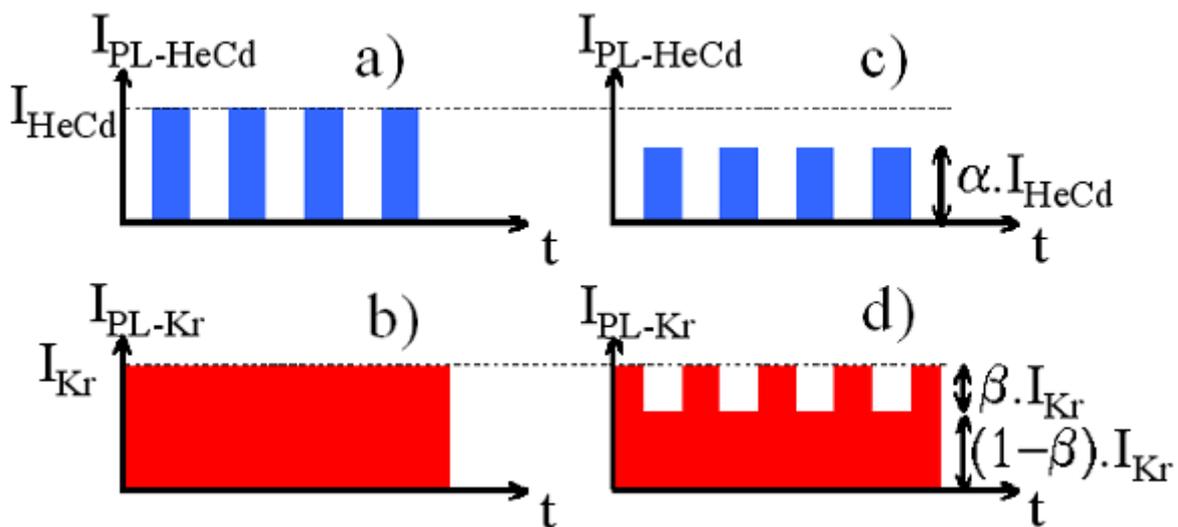


Figure IV-5 : Schéma temporel de la luminescence liée à chaque laser.

- a)  $I_{HeCd}$  : intensité de PL modulée liée au laser HeCd seul.
- b)  $I_{Kr}$  : intensité de PL continue liée au laser Kr seul.
- c)  $\alpha \cdot I_{HeCd}$  : intensité de PL modulée liée au laser HeCd en présence du laser Kr.
- d)  $\beta \cdot I_{Kr}$  : intensité de PL modulée liée au laser Kr en présence du laser HeCd.

En outre, le coefficient  $\alpha$  de la combinaison linéaire (Equation IV-1), permettant de reconstruire tous les spectres obtenus est toujours inférieur à 1 (Figure IV-4,  $\alpha = 0.85$ ). Ceci montre que l'intensité de PL liée au laser HeCd chute également en présence du laser Kr.

Comme le résume la Figure IV-5, nous pouvons constater que chaque laser conduit à une chute de la luminescence liée à l'autre laser. Nous parlerons donc d'extinction mutuelle de la luminescence de la terre rare lors de l'utilisation simultanée des deux lasers. Nous comprenons ainsi qu'il est possible d'obtenir le même type d'extinction de PL en inversant le

laser modulé et celui non modulé. La modulation de tel ou tel laser n'a d'importance qu'en ce qui concerne la détection, mais en aucun cas pour le mécanisme d'extinction mutuelle.

### b) Fonctionnement de la détection synchrone :

Afin d'appréhender plus en détail les signes respectifs des modulations des signaux de la Figure IV-5, il est nécessaire de bien comprendre le fonctionnement de la détection synchrone. Pour traiter les signaux électriques délivrés par les photodétecteurs, nous avons utilisé une détection synchrone de la marque "Stanford Research Systems" (modèle SR830). Son fonctionnement peut être résumé de la façon suivante. Le premier étage consiste à amplifier le signal d'entrée modulé à une fréquence donnée ( $\omega_{\text{signal}}$ ). Ce signal est ensuite multiplié par une fonction sinusoïdale générée par la détection synchrone à la fréquence de référence ( $\omega_{\text{référence}}$ ), qui est celle du hacheur modulant l'un des lasers. Le signal de sortie est donc constitué d'un produit de deux fonctions sinusoïdales aux fréquences  $\omega_{\text{signal}}$  et  $\omega_{\text{référence}}$ , ce qui peut également s'écrire sous la forme d'une somme de deux fonctions sinusoïdales de fréquences respectives ( $\omega_{\text{référence}} - \omega_{\text{signal}}$ ) et ( $\omega_{\text{référence}} + \omega_{\text{signal}}$ ). Ce signal passe à travers un filtre passe-bas qui l'ampute de toutes les composantes sinusoïdales dont la fréquence est supérieure à quelques hertz. Ce filtrage élimine alors, dans le cas général, toutes les composantes sinusoïdales. Cependant, si la fréquence de référence est ajustée pour être égale à la fréquence du signal d'entrée, le signal de sortie se réduit alors uniquement à l'amplitude du signal d'entrée multiplié par une constante, comme nous allons le voir dans le cas de notre expérience à deux lasers.

Le signal de PL que nous enregistrons ( $V_{\text{PL}}$ ) est constitué de deux signaux à la fréquence  $\omega_{\text{PL}}$  en opposition de phase liés chacun à l'illumination de l'échantillon par le laser HeCd ou le laser Kr et d'amplitudes respectives  $\alpha \cdot I_{\text{HeCd}}$  et  $\beta \cdot I_{\text{Kr}}$  :

$$V_{\text{PL}} = \alpha \cdot I_{\text{HeCd}} \cdot \cos(\omega_{\text{PL}} \cdot t + \theta_{\text{PL}}) + \beta \cdot I_{\text{Kr}} \cdot \cos(\omega_{\text{PL}} \cdot t + \theta_{\text{PL}} + \pi) \quad \text{Équation IV-2}$$

$$\text{soit } V_{\text{PL}} = \alpha \cdot I_{\text{HeCd}} \cdot \cos(\omega_{\text{PL}} \cdot t + \theta_{\text{PL}}) - \beta \cdot I_{\text{Kr}} \cdot \cos(\omega_{\text{PL}} \cdot t + \theta_{\text{PL}}) \quad \text{Équation IV-3}$$

$$V_{\text{ref}} = P_{\text{ref}} \cdot \cos(\omega_{\text{ref}} \cdot t + \theta_{\text{ref}}) \quad \text{Équation IV-4}$$

Lors de la multiplication du signal de PL par le signal de référence, le signal obtenu a la forme suivante :

$$V_{\text{PL}} \times V_{\text{ref}} = (\alpha \cdot I_{\text{HeCd}} - \beta \cdot I_{\text{Kr}}) \cdot P_{\text{ref}} \cdot \cos(\omega_{\text{PL}} \cdot t + \theta_{\text{PL}}) \cos(\omega_{\text{ref}} t + \theta_{\text{ref}}) \quad \text{Équation IV-5}$$

Cette expression peut, grâce à des formules trigonométriques simples, se mettre sous la forme :

$$V_{PL} \cdot V_{ref} = \frac{1}{2} (\alpha \cdot I_{HeCd} - \beta \cdot I_{Kr}) \cdot P_{ref} \cdot [\cos((\omega_{PL} + \omega_{ref})t + \theta_{PL} + \theta_{ref}) + \cos((\omega_{PL} - \omega_{ref})t + \theta_{PL} - \theta_{ref})] \quad \text{Équation IV-6}$$

En outre, puisque le signal de PL est à la fréquence  $\omega_{ref} = \omega_{PL}$ , nous pouvons simplifier l'équation précédente et obtenir :

$$V_{PL} \cdot V_{ref} = \frac{1}{2} (\alpha \cdot I_{HeCd} - \beta \cdot I_{Kr}) \cdot P_{ref} \cdot [\cos(2\omega_{PL}t + \theta_{PL} + \theta_{ref}) + \cos(\theta_{PL} - \theta_{ref})] \quad \text{Équation IV-7}$$

Le dernier étage de la détection synchrone, constitué d'un filtre passe-bas, va ensuite éliminer les signaux dont la fréquence est supérieure à quelques hertz. Le signal obtenu à la sortie de la détection synchrone est donc proportionnel à  $\alpha \cdot I_{HeCd} - \beta \cdot I_{Kr}$  :

$$V_{PL} \cdot V_{ref} = \frac{1}{2} (\alpha \cdot I_{HeCd} - \beta \cdot I_{Kr}) \cdot P_{ref} \cdot \cos(\theta_{PL} - \theta_{ref}) = K \cdot (\alpha \cdot I_{HeCd} - \beta \cdot I_{Kr}) \quad \text{Équation IV-8}$$

car  $\theta_{PL}$ ,  $\theta_{ref}$  et  $P_{ref}$  sont des constantes. De plus, la détection synchrone règle automatiquement la phase de sorte que  $\theta_{ref} = \theta_{PL}$ .

Le signal que nous enregistrons en sortie de la détection synchrone est donc bien une combinaison linéaire des spectres de PL enregistrés lors de l'excitation de l'échantillon par chaque laser pris séparément. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont relatifs à l'effet d'un laser sur la PL liée au second laser.

Dans ce paragraphe, nous avons donc constaté qu'une extinction mutuelle de la PL liée à un des lasers par l'autre laser entraîne une chute d'amplitude du signal de PL liée à chaque laser. Ceci se traduit par un changement de forme du spectre de PL enregistré dans des conditions d'excitation simultanée par deux lasers. Ces changements de forme peuvent être reproduits par une combinaison linéaire des spectres de PL utilisant chaque laser séparément. Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons nous attacher à comprendre l'origine de cette extinction de la luminescence.

#### 4) Mécanismes d'extinction envisageables :

De nombreux mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer cette extinction mutuelle de la luminescence liée à chacun des lasers. Les prochains paragraphes sont l'occasion de dresser leur liste. Nous commencerons par présenter les processus les moins

probables puis nous présenterons en détail les deux mécanismes prépondérants à savoir l'effet Auger et la photo-ionisation qui peuvent expliquer la chute de luminescence en présence de deux sources lasers.

a) Mécanismes potentiels mais peu pertinents :

- **Saturation de la photoluminescence :**

Tout d'abord, il est important de noter que les sites d'incorporation excités par chaque laser sont clairement différents (Figure IV-2). Nous pouvons donc d'ores et déjà négliger tout phénomène de saturation de la PL des ions associés à l'un des lasers par l'autre laser, chaque laser excitant une famille de sites spécifiques.

- **Addition de photons par transfert d'énergie :**

L'un des mécanismes pouvant expliquer la chute de l'intensité de PL est l'addition de photons par transfert d'énergie ("up-conversion") [Auzel1973]. Dans ce processus inverse de la relaxation croisée (Chapitre II-D-3), deux ions erbium voisins, chacun dans un état excité, interagissent pour promouvoir par transfert d'énergie un des ions dans un état excité plus élevé. Dans le cas de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , le système se retrouve ainsi avec non plus deux ions dans le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  prêts à émettre un rayonnement à  $1.5 \mu\text{m}$ , mais avec un premier ion dans l'état fondamental et un deuxième excité vers un multiplet d'énergie supérieure dont la probabilité d'émettre un photon à  $1.5 \mu\text{m}$  est plus faible qu'au départ du fait des différentes transitions dorénavant accessibles à cet ion. L'extinction de la luminescence à  $1.5 \mu\text{m}$  de l'un des deux ions est donc réalisée par ce processus. Quant à l'autre ion, sa probabilité d'émission à  $1.5 \mu\text{m}$  se trouve réduite.

Il semble toutefois peu probable que ce mécanisme soit impliqué dans la chute d'intensité de PL que nous observons à  $1.5 \mu\text{m}$ . En effet, ce processus n'est réellement efficace [Auzel1966] qu'à forte concentration en ions dopants, ce qui n'est pas le cas ici (le nombre maximal d'ions excitables aux longueurs d'onde utilisées étant de l'ordre de  $10^{18}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ ). Nous ne tiendrons donc pas compte de ce mécanisme par la suite.

- **Elévation de température :**

L'origine de cette chute d'intensité pourrait également résider dans une élévation de température liée à la présence du second laser. Cette explication semble toutefois peu pertinente au regard des fortes chutes d'intensité. De plus, un autre argument permet de

réfuter définitivement cette hypothèse. En effet, le spectre de PL enregistré lors de l'utilisation simultanée des deux lasers peut toujours être reconstruit par une combinaison linéaire (Equation IV-1) des spectres de PL de la Figure IV-2 enregistrés à 10 K. Une hausse de température devrait nécessiter l'utilisation de spectres  $I_{\text{HeCd}}$  et  $I_{\text{Kr}}$  enregistrés à plus haute température pour obtenir une recombinaison linéaire satisfaisante. En outre, il est difficile d'imaginer que l'élévation de température relativement faible pouvant apparaître lors de l'illumination simultanée par deux lasers ne puisse être dissipée par la couche, notamment en raison des très bonnes propriétés thermiques du nitrure de gallium.

- **Activation optique du rétro-transfert :**

Le rétro-transfert est un des mécanismes prépondérants permettant d'expliquer l'extinction de la luminescence des terres rares insérées dans une matrice semi-conductrice. Dans ce processus inverse de celui de l'excitation, la terre rare excitée retrouve son état fondamental en entraînant le passage d'un électron de la bande valence vers un niveau de type accepteur à l'intérieur de la bande interdite ([Takahei1989], [Taguchi1998]). Ce processus est généralement activé thermiquement car il nécessite l'absorption de phonons (Chapitre I) pour combler l'écart entre l'énergie pouvant être transférée par la terre rare et celle de l'exciton lié.

Le groupe du Pr. Gregorkiewicz de l'Université d'Amsterdam a utilisé un laser à électrons libres émettant des photons d'énergie très faible (dans l'infrarouge lointain entre 4 et 250  $\mu\text{m}$ ) pour reproduire l'effet de ces phonons et a ainsi pu observer, à basse température, une activation optique du rétro-transfert notamment dans le cas du système  $\text{InP}:\text{Yb}^{3+}$  ([Klik2002], [Klik2004]).

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé des sources lasers dont la gamme de longueurs d'onde s'étendait du proche infrarouge à l'ultraviolet. Il est donc peu probable que l'extinction de la luminescence que nous observons soit due à l'activation optique d'un rétro-transfert tel qu'observé par le groupe du Prof. Gregorkiewicz . En outre, l'efficacité de ce mécanisme d'activation optique de transfert d'énergie n'est pas claire et reste donc discutable ([Klik2002], [Klik2004]).

- **Absorption dans l'état excité :**

Nous pourrions également envisager une absorption dans l'état excité. Par ce mécanisme le niveau émetteur est dépeuplé du fait de la résonance entre l'énergie du second laser et l'écart en énergie entre le niveau émetteur et un multiplet plus excité [Danger1994]. Dans notre cas, le second laser, à fonctionnement continu, porterait un électron depuis le

multiplet  $^4I_{13/2}$  pour l'erbium ou  $^5D_0$  pour l'euporium vers un multiplet d'énergie supérieure. Ceci est très improbable tout d'abord au regard des très faibles sections efficaces d'absorption des transitions entre deux multiplets d'une terre rare mais surtout en raison des longueurs d'onde des lasers utilisés qui ne sont résonantes avec aucune transition entre les niveaux émetteur et des multiplets plus excités.

Ces différents mécanismes ne permettent donc pas d'expliquer la chute de PL observée lors de l'excitation simultanée de l'échantillon par deux sources laser. Nous nous sommes alors intéressés à des mécanismes d'extinction alternatifs tels que l'effet Auger entre la terre rare excitée et des porteurs libres mais également la photo-ionisation de pièges dont nous détaillons les principes dans les prochains paragraphes.

#### b) L'effet Auger :

L'effet Auger consiste en un transfert d'énergie entre soit deux porteurs, soit la terre rare et un porteur ( libre ou piégé). Dans le cas des semi-conducteurs dopés par des ions de transitions ou des terres rares, il se manifeste souvent par une désexcitation de l'impureté suivie de la promotion d'un porteur libre vers les états excités de sa bande d'origine (indifféremment bande de conduction ou de valence). Son observation a souvent été réalisée dans le cas de semi-conducteurs préalablement dopés de type n ou p où des porteurs libres apparaissent lors de l'élévation de la température. Contrairement à cette approche utilisant un dopage électrique intentionnel du semi-conducteur, les expériences à deux lasers présentées ici permettent d'étudier l'effet Auger sans avoir à utiliser de dopage n ou p additionnel.

Le transfert d'énergie ayant lieu lors de l'effet Auger peut être compris comme le résultat d'une interaction dipôle-dipôle [Suchoki1989] faisant intervenir un sensibilisateur (la terre rare excitée) et un activateur (le porteur). Nous allons maintenant décrire la façon dont cet effet peut intervenir dans l'extinction de la luminescence de l'ion erbium lors de l'utilisation simultanée de deux lasers.

#### - Effet Auger entre la terre rare et un porteur (libre ou piégé) :

Prenons le cas de l'extinction par le laser HeCd de la PL liée aux ions  $Er^{3+}$  préalablement excités par un laser Kr d'énergie inférieure à celle de la bande interdite. Dans le cadre de cette expérience, l'effet Auger peut apparaître de différentes manières car le

porteur créé par le laser HeCd d'énergie supérieure à celle de la bande interdite peut être libre dans une des deux bandes ou capturé par un piège (de type accepteur ou donneur) à l'intérieur de la bande interdite (Figure IV-6).

Sur les schémas de la Figure IV-6, l'étape 1 correspond à l'excitation non-résonnante d'une certaine famille d'ions erbium par le laser Kr. La deuxième étape apparaît lorsque le laser HeCd illumine l'échantillon. Ce laser permet une transition vers la bande de conduction des électrons de la bande de valence et crée un porteur libre dans chaque bande. Deux cas peuvent alors se produire (étape 3) : le porteur libre peut soit être capturé, soit donner lieu à un effet Auger avec la terre rare. Dans le cas de la Figure IV-6a), l'effet Auger est plus efficace que la capture par un piège. L'interaction se fera donc entre la terre rare excitée et un porteur libre. Au contraire, si la probabilité de capture est supérieure à celle de l'effet Auger, l'interaction aura lieu préférentiellement entre le porteur piégé et la terre rare (Figure IV-6b)). Dans les deux cas, la terre rare transfère son énergie vers un porteur (que celui-ci soit libre ou piégé) et se retrouve dans l'état fondamental. Cet effet Auger empêche toute émission lumineuse de la terre rare et peut donc conduire à une chute d'intensité telle que celle observée au cours de l'expérience à deux lasers.

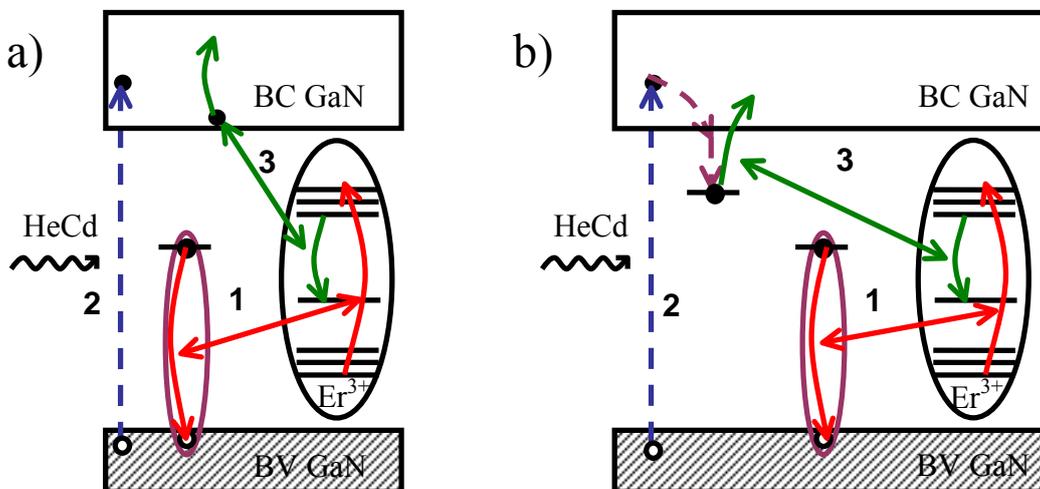


Figure IV-6 : Schéma de l'effet Auger entre l'ion  $\text{Er}^{3+}$  excité et a) un porteur libre ou b) un porteur piégé.

Pour obtenir une description plus détaillée de ces mécanismes, nous allons maintenant écrire les équations de populations du nombre de pièges peuplés, d'ions  $\text{Er}^{3+}$  excités ainsi que de porteurs libres dans le cas de l'extinction par le laser HeCd de la luminescence des ions erbium préalablement excités par le laser Kr. Nous ne détaillerons les calculs que dans le cas d'un effet Auger avec des porteurs libres (le résultat pour des porteurs piégés s'obtenant de façon similaire). Notons toutefois que, dans plusieurs systèmes ( $\text{Si}:\text{Er}^{3+}$  et  $\text{CdF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ), il a

été montré expérimentalement [Priolo1998] et théoriquement [Suchocki1989], que l'effet Auger entre une impureté et un porteur piégé était plusieurs ordres de grandeur moins efficace que celui mettant en jeu des porteurs libres.

Lorsque le laser HeCd est absent, donc sans effet Auger, nous nous retrouvons dans le même cas que celui étudié au chapitre précédent et pouvons alors écrire les équations suivantes dont les constantes ont la même signification qu'au Chapitre III-D-2 :

- Pour les pièges peuplés par le laser Kr :

$$\frac{dN_T^*}{dt} = \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \phi_{Kr} \cdot (N_T^{Kr} - N_T^{Kr*}) - \frac{N_T^{Kr*}}{\tau_T} - W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} \quad \text{Équation IV-9}$$

- Pour les ions erbium :

$$\frac{dN_{Er}^{Kr*}}{dt} = W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} - \frac{N_{Er}^{Kr*}}{\tau_{Er}} \quad \text{Équation IV-10}$$

où  $N_T^{Kr}$ ,  $N_{Er}^{Kr}$  représentent, respectivement, le nombre total de pièges et d'ions erbium pouvant être excités par le laser Kr. L'astérisque fait référence aux populations dans l'état excité.

Ces équations nous permettent d'obtenir en régime stationnaire avec le seul laser Kr un nombre d'ions erbium excités égal à :

$$N_{Er}^{Kr*}(\phi_{HeCd} = 0) = \frac{\phi_{Kr} \cdot W \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot N_T^{Kr} \cdot \tau_{Er} \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot \tau_T + \phi_{Kr} \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation IV-11}$$

Dès lors que le laser HeCd illumine l'échantillon, il faut tenir compte de la population de porteurs libres (que nous considérerons comme étant des électrons bien qu'aucune indication ne permette de différencier les deux types de porteurs). La description de l'effet Auger reste toutefois identique pour les deux types de porteurs, électrons ou trous.

- Pour les porteurs libres :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \cdot \phi_{HeCd} - r \cdot n \cdot p \quad \text{avec } n = p \quad \text{Équation IV-12}$$

- Pour les pièges peuplés par le laser Kr :

$$\frac{dN_T^*}{dt} = \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \phi_{Kr} \cdot (N_T^{Kr} - N_T^{Kr*}) - \frac{N_T^{Kr*}}{\tau_T} - W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} \quad \text{Équation IV-13}$$

- Pour les ions erbium :

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} - \frac{N_{Er}^{Kr*}}{\tau_{Er}} - C_A \cdot n \cdot N_{Er}^{Kr*} \quad \text{Équation IV-14}$$

où  $\alpha$  représente le coefficient d'absorption du nitrure de gallium à 325 nm (HeCd),  $r$  le coefficient de recombinaison des porteurs libres et  $C_A$  le coefficient Auger.

Nous pouvons remarquer, à l'aide de ce système que la diminution du nombre d'ions erbium excités induite par la présence du laser HeCd additionnel est proportionnelle au produit du nombre de porteurs libres par le nombre de terre rare excitées. La résolution du système, en régime stationnaire, permet d'obtenir le nombre d'ions  $\text{Er}^{3+}$  excités en présence des deux lasers :

$$N_{\text{Er}}^{\text{Kr}*}(\phi_{\text{HeCd}} \neq 0) = \frac{\phi_{\text{Kr}} \cdot W \cdot \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff.Kr}} \cdot N_{\text{Er}}^{\text{Kr}} \cdot N_{\text{T}}^{\text{Kr}} \cdot \tau_{\text{Er}} \cdot \tau_{\text{T}}}{(1 + W \cdot N_{\text{Er}}^{\text{Kr}} \cdot \tau_{\text{T}} + \phi_{\text{Kr}} \cdot \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff.Kr}} \cdot \tau_{\text{T}}) \cdot \left(1 + C_{\text{A}} \cdot \tau_{\text{Er}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha \cdot \phi_{\text{HeCd}}}{r}}\right)} \quad \text{Équation IV-15}$$

La racine carrée au dénominateur s'explique par le caractère bimoléculaire de la recombinaison excitonique. En combinant ces différents résultats (Equations IV-11 et IV-15) nous pouvons donc déterminer le rapport du nombre d'ions  $\text{Er}^{3+}$  pouvant être excités avec ou sans laser HeCd :

$$P_{\text{Kr}} = \frac{N_{\text{Er}}^{\text{Kr}*}(\phi_{\text{HeCd}} \neq 0)}{N_{\text{Er}}^{\text{Kr}*}(\phi_{\text{HeCd}} = 0)} = \frac{1}{1 + C_{\text{A}} \cdot \tau_{\text{Er}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha \cdot \phi_{\text{HeCd}}}{r}}} \propto \frac{1}{1 + A \cdot \sqrt{\phi_{\text{HeCd}}}} \quad \text{Équation IV-16}$$

avec  $A = C_{\text{A}} \cdot \tau_{\text{Er}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{r}}$

Ce coefficient  $P_{\text{Kr}}$  représente donc la proportion d'ions erbium excités n'étant pas affectés par l'effet Auger induit par le laser HeCd. La Figure IV-5 montre que, pour l'expérience décrite au paragraphe précédent, ce coefficient  $P_{\text{Kr}}$  est en fait égal à  $1-\beta$ ,  $\beta$  étant le coefficient de la combinaison linéaire  $I_{\text{HeCd}+\text{Kr}} = \alpha \cdot I_{\text{HeCd}} - \beta \cdot I_{\text{Kr}}$  (Equation IV-1). Il est donc possible à partir du coefficient  $\beta$  déterminé expérimentalement d'en déduire le coefficient  $P_{\text{Kr}}$ . Nous pouvons d'ores et déjà noter que dans le cas où l'effet Auger est réellement le mécanisme expliquant l'extinction de luminescence observée, la dépendance de  $P_{\text{Kr}}$  en racine carrée du flux du laser devra être vérifiée (Equation IV-16).

L'expression de la constante Auger  $C_{\text{A}}$  peut être obtenue à partir de l'équation IV-14. En effet, la durée de vie effective du multiplet  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion l'erbium vaut alors :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Er}}} + C_{\text{A}} \cdot n \quad \text{Équation IV-17}$$

En utilisant cette équation IV-17 et en faisant l'approximation d'une interaction dipôle-dipôle, Langer et ses collaborateurs [Suchocki1989] ont calculé théoriquement la densité critique en porteurs libres ( $n=n_0$ ) pour laquelle les taux des processus radiatifs et non radiatifs sont égaux, ce qui permet d'obtenir une expression simple pour cette constante :

$$C_{\text{A}} = (\tau_{\text{rad.}} \cdot n_0)^{-1} \quad \text{Équation IV-18}$$

$$\text{avec } n_0 = 4 \cdot \pi^{5/2} \cdot n_r^5 \cdot \left[ \frac{m_0}{m^*} \cdot a_0 \cdot 137 \right]^{1/2} \cdot \lambda_0^{-7/2} \quad \text{Équation IV-19}$$

où  $n_r$  est l'indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde d'émission  $\lambda_0$  du centre soumis à l'effet Auger,  $m_0$  et  $m^*$  sont, respectivement, les masses de l'électron et la masse effective de l'électron dans la bande considérée et  $a_0$  le rayon de l'atome de Bohr.

- **Effet Auger entre un porteur piégé et un porteur libre :**

Un troisième effet Auger n'impliquant pas la terre rare peut également expliquer la chute d'intensité de la luminescence de la terre rare.

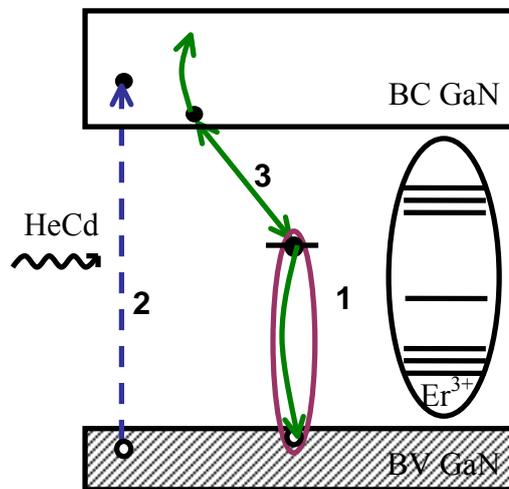


Figure IV-7 : Schéma de l'effet Auger entre un porteur piégé et un électron libre.

La terre rare étant excitée par l'intermédiaire d'un exciton lié sur un piège, toute augmentation de la probabilité d'une voie de recombinaison annexe de cette paire électron-trou entraîne une baisse de la probabilité du transfert d'énergie vers la terre rare et donc une chute d'intensité de la PL liée à celle-ci. En d'autres termes, si l'électron promu de la bande de valence vers le piège par le laser Kr interagit avec un porteur libre **avant d'avoir transféré son énergie** vers la terre rare, celle-ci ne pourra plus être excitée. Les deux autres effets Auger (Figure IV-6) impliquent la terre rare excitée et interviennent donc nécessairement **après le transfert d'énergie**. Dans le cas d'un effet Auger entre un porteur piégé et un porteur libre, une équation de forme similaire à l'Equation IV-16 peut être obtenue. Il est cependant nécessaire de remplacer, dans les équations précédentes, le coefficient  $C_A$  par un nouveau coefficient Auger  $C_{A,T}$  rendant compte de l'interaction entre le porteur piégé et le

porteur libre, mais aussi de modifier les constantes intervenant dans l'expression du coefficient A.

Pour faire la distinction entre l'effet Auger impliquant un exciton lié et l'effet Auger impliquant la terre rare, il suffira de mesurer la durée de vie de la terre rare qui ne diminuera que si l'effet Auger implique la terre rare.

Outre un possible effet Auger, un mécanisme de photo-ionisation du piège pourrait également expliquer l'extinction mutuelle observée avec deux lasers. C'est ce second mécanisme que nous allons maintenant expliciter.

### b) La photo-ionisation des pièges :

La photo-ionisation de pièges consiste en une photodissociation, par le second laser, d'un exciton lié préalablement créé par le premier laser (Figure IV-8). Par ce mécanisme, le second laser dissocie l'exciton avant le transfert d'énergie vers la terre rare, celle-ci reste alors dans l'état fondamental et n'émettra pas de photons ([Forcales2004], [Wojdak2004]).

Dans ce processus, la contrainte principale est, comme nous le verrons par la suite, que l'écart en énergie entre le piège et le bas de la bande de conduction soit inférieur à l'énergie pouvant être apportée par le laser. En effet, il faut que l'électron piégé se retrouve photo-ionisé vers un état d'énergie permis. Sur les schémas de la Figure IV-8, le piège est une nouvelle fois considéré arbitrairement comme étant de type accepteur. Le mécanisme de photo-ionisation reste identique dans son principe si nous supposons qu'il s'agit d'un trou piégé. Le trou capturé sur le niveau de type donneur à l'intérieur de la bande interdite ira alors, sous l'effet de la photo-ionisation, vers les états excités de la bande de valence.

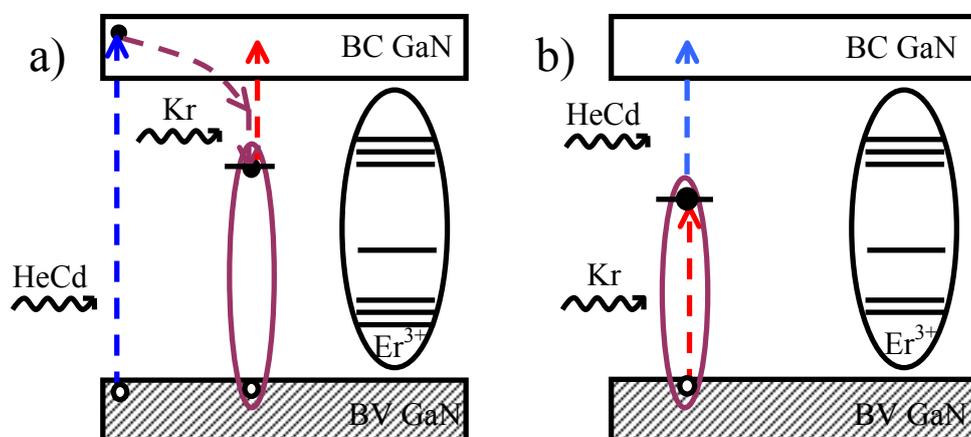


Figure IV-8 : Schéma du mécanisme de photo-ionisation par le laser Kr (HeCd) du piège peuplé par le laser HeCd (Kr). a) Le laser HeCd peuple un piège (après capture d'un porteur libre) qui est photo-ionisé par le laser Kr. b) Le laser Kr peuple un piège qui est photo-ionisé par le laser HeCd.

Nous pouvons voir à l'aide des schémas de la Figure IV-8 que ce phénomène de photo-ionisation intervient lorsque le piège couplé à la terre rare est encore peuplé, c'est-à-dire **avant que le transfert d'énergie n'ait eu lieu**. Cette différence avec l'effet Auger, qui peut intervenir **indifféremment avant ou après le transfert**, sera très utile pour la discrimination de ces deux mécanismes affectant la PL de la terre rare.

Nous allons maintenant présenter les équations de population rendant compte de la photo-ionisation en prenant comme exemple le cas de la photodissociation par le laser HeCd de l'exciton lié sur un piège préalablement peuplé par le laser Kr. Considérons tout d'abord le cas sans photo-ionisation (ici sans laser HeCd) :

- Pour les pièges :

$$\frac{dN_T^{Kr*}}{dt} = \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \phi_{Kr} \cdot (N_T^{Kr} - N_T^{Kr*}) - \frac{N_T^{Kr*}}{\tau_T} - W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} \quad \text{Équation IV-20}$$

- Pour les ions erbium :

$$\frac{dN_{Er}^{Kr*}}{dt} = W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} - \frac{N_{Er}^{Kr*}}{\tau_{Er}} \quad \text{Équation IV-21}$$

Le nombre d'ions erbium dans l'état excité est donc, en régime stationnaire, égal à :

$$N_{Er}^{Kr*}(\phi_{HeCd} = 0) = \frac{\phi_{Kr} \cdot W \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot N_T^{Kr} \cdot \tau_{Er} \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot \tau_T + \phi_{Kr} \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation IV-22}$$

Dès lors que les lasers HeCd et Kr sont utilisés simultanément ces dernières équations se transforment de la façon suivante :

- Pour les pièges :

$$\frac{dN_T^{Kr*}}{dt} = \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \phi_{Kr} \cdot (N_T^{Kr} - N_T^{Kr*}) - \frac{N_T^{Kr*}}{\tau_T} - W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} - \sigma_{PI}^{HeCd} \cdot \phi_{HeCd} \cdot N_T^{Kr*} \quad \text{Équation IV-23}$$

- Pour les ions erbium :

$$\frac{dN_{Er}^{Kr*}}{dt} = W \cdot N_T^{Kr*} \cdot N_{Er}^{Kr} - \frac{N_{Er}^{Kr*}}{\tau_{Er}} \quad \text{Équation IV-24}$$

où  $\sigma_{PI}^{HeCd}$  est la section efficace de photo-ionisation (à la longueur d'onde du laser HeCd,  $\lambda_{exc.}=325$  nm) du piège peuplé par le laser Kr. Le nombre d'ions erbium dans l'état excité atteint donc en régime stationnaire, la valeur de :

$$N_{Er}^{Kr*}(\phi_{HeCd} \neq 0) = \frac{\phi_{Kr} \cdot W \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot N_T^{Kr} \cdot \tau_{Er} \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot \tau_T + \phi_{Kr} \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \tau_T + \phi_{HeCd} \cdot \sigma_{PI}^{HeCd} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation IV-25}$$

Nous pouvons alors déterminer l'expression du coefficient  $P_{Kr}$  représentant la proportion d'ions erbium non-affectés par la photo-ionisation :

$$P_{Kr} = \frac{N_{Er}^{Kr*}(\phi_{HeCd} \neq 0)}{N_{Er}^{Kr*}(\phi_{HeCd} = 0)} = \frac{1 + W \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot \tau_T + \phi_{Kr} \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot \tau_T + \phi_{Kr} \cdot \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \tau_T + \phi_{HeCd} \cdot \sigma_{PI}^{HeCd} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation IV-26}$$

ce qui peut également se mettre sous la forme :

$$P_{Kr} = \frac{N_{Er}^{Kr*}(\phi_{HeCd} \neq 0)}{N_{Er}^{Kr*}(\phi_{HeCd} = 0)} = \frac{A + B \cdot \phi_{Kr}}{A + B \cdot \phi_{Kr} + C \cdot \phi_{HeCd}} \quad \text{Équation IV-27}$$

avec  $A = 1 + W \cdot N_{Er}^{Kr} \cdot \tau_T$ ,  $B = \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \tau_T$  et  $C = \sigma_{PI}^{HeCd} \cdot \tau_T$ .

Finalement, il apparaît simple de discriminer l'effet Auger du mécanisme de photo-ionisation. En effet, le dénominateur du coefficient  $P_{Kr}$  présente dans le cas de l'effet Auger une dépendance en racine carrée avec le flux du laser qui induit l'effet Auger (Equation IV-16) et dans l'autre cas (photo-ionisation) une dépendance linéaire avec le flux du laser qui induit le mécanisme de photo-ionisation (Equation IV-27).

Les Equations IV-16 et IV-27 décrivent l'ampleur du phénomène d'extinction de la photoluminescence liée au laser Kr induit par le laser HeCd. La situation est rigoureusement identique si nous nous intéressons à l'extinction de luminescence provoquée par le laser Kr sur la luminescence liée au laser HeCd. Dans ce cas, le coefficient  $P_{HeCd}$  (égal à  $\alpha$  sur la Figure IV-5) s'obtient à l'aide des mêmes équations en inversant simplement les rôles des deux lasers :

$$P_{HeCd} = \frac{N_{Er}^{HeCd*}(\phi_{Kr} \neq 0)}{N_{Er}^{HeCd*}(\phi_{Kr} = 0)} = \frac{A' + B' \cdot \phi_{HeCd}}{A' + B' \cdot \phi_{HeCd} + C' \cdot \phi_{Kr}} \quad \text{Équation IV-28}$$

avec  $A' = 1 + W \cdot N_{Er}^{HeCd} \cdot \tau_T$ ,  $B' = \sigma_{exc.}^{eff.Kr} \cdot \tau_T$  et  $C' = \sigma_{PI}^{Kr} \cdot \tau_T$

## 5) Détermination de l'origine de l'extinction :

a) Evolution des coefficients  $P_{Kr}$  et  $P_{HeCd}$  avec le flux de photons des différents lasers:

Un exemple d'évolution des coefficients  $P_{Kr}$  et  $P_{HeCd}$  en fonction de la densité d'excitation du laser HeCd est présenté sur la Figure IV-9. Ces résultats ont été obtenus en modulant le laser Kr dont le flux de photons restait constant (fixé à  $3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et en

faisant varier la puissance du laser HeCd grâce à un modulateur acousto-optique (modèle ASM-803B57 de la marque IntraAction Corp).

Pour chaque valeur du flux de photons du laser HeCd, nous avons enregistré trois spectres de PL : celui obtenu avec le laser Kr seul ( $I_{Kr}$ ), celui obtenu avec le laser HeCd seul ( $I_{HeCd}$ ) mais aussi celui obtenu lors de l'excitation simultanée de la couche par les deux lasers pour les mêmes densités d'excitation ( $I_{Kr+HeCd}$ ). Le spectre  $I_{Kr+HeCd}$  (deux lasers incidents simultanés) est reconstruit par une combinaison linéaire ( $\alpha \cdot I_{Kr} - \beta \cdot I_{HeCd}$ ) des spectres  $I_{Kr}$  et  $I_{HeCd}$ . Les coefficients  $P_{Kr}$  ( $=\alpha$ ) et  $P_{HeCd}$  ( $=1-\beta$ ) sont ainsi déterminés pour chaque valeur de la densité d'excitation du laser HeCd et représentés sur la Figure IV-9. Pour obtenir une bonne précision dans la détermination des coefficients  $P_{Kr}$  et  $P_{HeCd}$ , il est impératif d'enregistrer  $I_{Kr}$  et  $I_{HeCd}$  dans les conditions identiques à celles de  $I_{Kr+HeCd}$ .

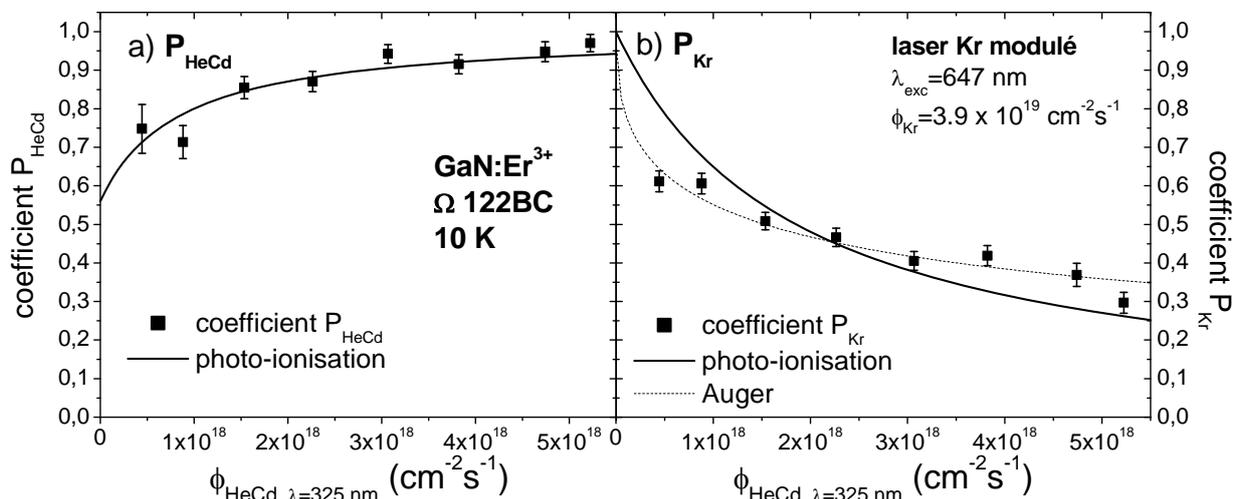


Figure IV-9 : Evolution des coefficients  $P_{Kr}$  et  $P_{HeCd}$  en fonction du flux de photons du laser HeCd dans  $GaN:Er^{3+}$ .

Nous constatons que le coefficient  $P_{HeCd}$  tend vers 1 à mesure que le flux de photons du laser HeCd augmente. L'action constante du laser Kr sur la PL liée au laser HeCd va en effet devenir négligeable par rapport à l'augmentation de la PL relative au laser HeCd. A l'inverse, nous pouvons remarquer que le coefficient  $P_{Kr}$  chute lorsque la densité de photons du laser HeCd augmente. L'augmentation du flux de photons du laser HeCd engendre donc un effet de plus en plus marqué de ce laser sur la PL associée au laser Kr et fait ainsi chuter le coefficient  $P_{Kr}$ .

En extrapolant pour les très grandes densités d'excitation du laser HeCd, le coefficient  $P_{HeCd}$  tendra ainsi vers 1 alors que le coefficient  $P_{Kr}$  aura une évolution opposée vers 0 car l'effet d'extinction dû au laser HeCd sera de plus en plus important en comparaison de l'amplitude constante du spectre de PL lié au laser Kr.

Si nous inversons la situation (flux du laser Kr variable, flux du laser HeCd fixe), nous obtenons le même type de résultats que ceux de la Figure IV-9. La variation des coefficients  $P_{Kr}$  et  $P_{HeCd}$  est maintenant inversée (augmentation de  $P_{Kr}$  et chute de  $P_{HeCd}$ ). La Figure IV-10 montre l'évolution du coefficient  $P_{HeCd}$  mesurée avec ces nouvelles conditions expérimentales.

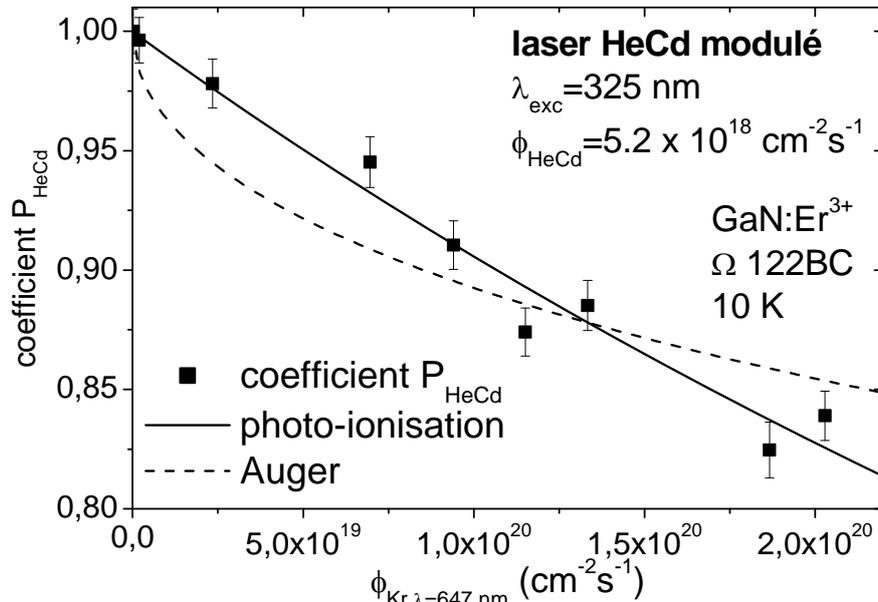


Figure IV-10 : Evolution des coefficients  $P_{HeCd}$  en fonction du flux de photons du laser Kr dans  $\text{GaN:Er}^{3+}$ .

Pour résumer, le coefficient  $P$  lié au laser dont la puissance croît va tendre vers 1. En effet, relativement à l'augmentation du nombre d'ions excités par ce laser, l'effet d'extinction induit par le second laser, dont le flux reste constant, tend, quant à lui à diminuer.

A l'inverse, le coefficient  $P$  relatif au laser dont la densité d'excitation est fixe va chuter car le nombre constant d'ions excités par ce laser subit une extinction de plus en plus marquée lorsque le flux du second laser augmente.

Pour comprendre les mécanismes d'extinction de la PL mis en jeu dans ces expériences à deux lasers, nous avons simulé les dépendances de ces coefficients  $P_{Kr}$  et  $P_{HeCd}$  avec la densité d'excitation grâce aux modèles d'effet Auger (Equations IV-16) et de photo-ionisation (Equation IV-27).

### b) Simulation de la variation des coefficients $P_{Kr}$ et $P_{HeCd}$ :

Dans le cas de la Figure IV-10 (laser HeCd à puissance constante), l'évolution du coefficient  $P_{HeCd}$  (qui reflète l'influence du laser Kr sur la luminescence des ions erbium excités par le laser HeCd) est décrite de façon plus satisfaisante par un mécanisme de photo-

ionisation que par l'effet Auger. Le laser Kr semble donc photo-ioniser des excitons liés à la terre rare préalablement induits par le laser HeCd (Figure IV-8a)) et empêche ainsi l'excitation de la terre rare. Ce résultat est très important car il confirme le mécanisme d'excitation de la terre rare par transfert d'énergie lors de la recombinaison non-radiative d'un exciton lié sur un piège.

Au contraire, sur la Figure IV-9b) (laser Kr de densité d'excitation fixe), nous pouvons voir que la chute du coefficient  $P_{Kr}$  semble liée à un effet Auger plutôt qu'au mécanisme de dissociation d'un exciton lié par photo-ionisation. L'accepteur lors de cet effet Auger est un porteur libre (ou capturé par un piège) créé par le laser HeCd. Un doute subsiste néanmoins, dans cette interaction dipôle-dipôle, sur la nature du sensibilisateur : terre rare excitée (Figure IV-6) ou exciton piégé (Figure IV-7). En effet, cette expérience ne nous permet pas de déterminer avec certitude à quelle étape du processus d'excitation de l'erbium intervient cet effet Auger. Les effets Auger que ce soit de l'exciton lié ou de la terre rare vers un porteur libre (ou piégé) se traduisent tous deux en régime continu par une chute d'intensité de la PL liée aux ions  $Er^{3+}$ . Ces deux effets Auger sont donc envisageables et ne peuvent être distingués ici en raison de leur dépendance similaire avec le flux de photons du laser HeCd (Equation IV-16). La méthode la plus simple pour déterminer lequel de ces deux effets Auger a lieu, consiste à enregistrer le déclin de luminescence de la terre rare lors d'une excitation à deux lasers, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

### c) Résumé des résultats obtenus :

Lors de ces expériences où deux lasers continus excitent simultanément les ions erbium, nous avons donc observé une extinction mutuelle de la PL des ions  $Er^{3+}$ , c'est-à-dire que chaque laser conduit à une chute de la PL des ions  $Er^{3+}$  excités par l'autre laser. Cette extinction a différentes origines suivant le rôle que joue chacun des lasers (excitation ou extinction) :

#### - **Action du laser HeCd sur la PL des ions $Er^{3+}$ excités par le laser Kr :**

Dans ce cas, il s'agit d'un ou deux types d'effet Auger sans que nous puissions pour l'instant les distinguer. Le premier mécanisme possible est dû à l'interaction de porteurs libres avec des excitons liés sur un piège proche de la terre rare. Il intervient donc avant l'excitation de la terre rare. Le second mécanisme envisageable réside dans l'interaction entre les porteurs

libres et les terres rares excitées. Cet effet Auger a donc lieu après l'excitation de la terre rare et doit alors avoir une influence sur la durée de vie des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

- **Action du laser Kr sur la PL des ions  $\text{Er}^{3+}$  excités par le laser HeCd :**

Dans ce cas, nous avons uniquement observé le phénomène de photo-ionisation de porteurs piégés ou d'excitons liés (Figure IV-8). Ce processus n'a aucun effet sur la durée de vie de la terre rare car il se produit avant son excitation. Il est toutefois dépendant de la profondeur du piège à dépeupler car l'énergie du laser Kr doit permettre de promouvoir le porteur piégé vers la bande de conduction.

## B) Expériences combinant un laser impulsionnel et un laser continu :

### 1) Présentation de l'expérience :

#### a) Dispositif expérimental :

Nous avons mis en place une expérience combinant deux sources lasers, l'une fonctionnant en régime impulsionnel et la seconde en régime continu. De la même manière que dans l'expérience précédente, la superposition spatiale des faisceaux est assurée par un diaphragme métallique. La détection est réalisée par une photodiode ou un photomultiplicateur connecté à un oscilloscope Tektronix 3032 et s'effectue à la fréquence de répétition (10 Hz) du laser impulsionnel dont la largeur temporelle est de 9 ns.

Le laser YAG :Nd utilisé produit des impulsions d'une durée de 9 ns et d'énergie supérieure à 50 mJ avec un taux de répétition de 10 Hz à la longueur d'onde de 355 nm. Le champ électromagnétique intense associé au rayonnement laser ainsi délivré permet de tirer profit des propriétés non-linéaires d'un cristal de BBO ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) et de réaliser un oscillateur paramétrique optique (OPO). Grâce à ce cristal de BBO pompé à 355nm, nous disposons d'une source laser impulsionnelle accordable dont la longueur d'onde en sortie de l'OPO peut être choisie entre 400 nm et 2.4  $\mu\text{m}$  par rotation du cristal (afin d'obtenir l'accord de phase pour la longueur d'onde désirée) ainsi qu'en sélectionnant le "signal" ou son "complémentaire" grâce à des jeux de miroirs et de filtres adéquats.

Dans cette nouvelle expérience à deux lasers, le laser continu n'est plus modulé et excite donc en permanence l'échantillon. Le signal de luminescence consiste donc en un fond constant, associé à la PL liée au laser continu, sur lequel vient se superposer le déclin de photoluminescence des ions de terre rare excités grâce au laser fonctionnant en régime impulsif. Ce signal est filtré de façon à supprimer la composante continue puis collecté à l'entrée de l'oscilloscope. A la différence de l'expérience précédente combinant deux lasers continus où nous n'avions accès qu'aux chutes d'amplitude de la PL, nous avons dorénavant accès à une grandeur supplémentaire à savoir la durée de vie de la terre rare. La Figure IV-11 montre deux exemples des déclin de PL que nous avons obtenus avec ou sans laser continu additionnel pour un échantillon de GaN:Er<sup>3+</sup>.

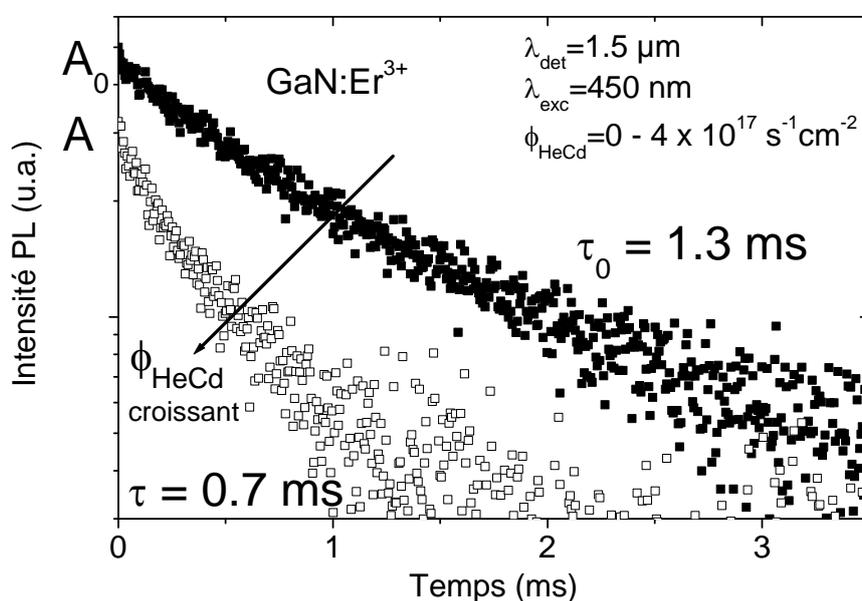


Figure IV-11 : Evolution des déclin de PL enregistrés suite à une excitation à 450 nm en fonction de la densité d'excitation du laser HeCd ( $\lambda=325$  nm)

Nous pouvons observer sur cette figure une chute d'"amplitude" (ce terme désignera par la suite l'intensité du déclin de PL à la fin de l'impulsion laser, c'est-à-dire à  $t=9$  ns~0 s) mais également une chute de la "durée de vie" associée au déclin de PL des ions Er<sup>3+</sup> (celle-ci chutant de 1.3 ms à 0.7 ms) lorsque le second laser HeCd excite l'échantillon. La durée de vie est définie comme la valeur de l'intégrale du déclin de PL normalisée par l'amplitude du déclin à  $t=0$ s ( $I_{PL}(0)$ ) afin de tenir compte de la non-exponentialité récurrente des dynamiques de photoluminescence :

$$\tau = \int_0^{\infty} \frac{I_{PL}(t)}{I_{PL}(0)} dt$$

Équation IV-29

La comparaison des déclins enregistrés avec ou sans la présence du laser continu en termes d'amplitude et de durée de vie (Figure IV-11) va donc nous renseigner sur l'effet perturbateur du laser continu. De plus, de la même manière que précédemment, nous pourrions en changeant la densité d'excitation du laser continu obtenir des informations relatives aux mécanismes responsables de la modification des déclins du PL.

Pour chaque déclin de PL enregistré lors de cette expérience, nous mesurerons donc deux paramètres : l'amplitude et la durée de vie. Ces deux quantités apportent des renseignements distincts. En effet, le fait d'observer une chute d'amplitude du déclin de PL à  $t=0$ s montre que le laser continu empêche l'excitation, par le laser impulsionnel, de certaines terres rares. L'étude des variations d'**amplitude** nous informe donc sur les mécanismes ayant lieu **avant l'excitation de la terre rare**. Au contraire, la **durée de vie** est caractéristique des perturbations affectant la **terre rare excitée**, c'est-à-dire une fois le transfert d'énergie entre un exciton lié et l'ion de terre rare effectué.

L'étude de ces deux grandeurs va donc nous permettre de distinguer les mécanismes affectant le chemin d'excitation (avant le transfert d'énergie vers la terre rare) des mécanismes perturbant l'émission de la terre rare (après le transfert d'énergie vers la terre rare).

Nous allons donc étudier l'évolution des déclins de PL dans deux gammes de temps : la première d'une durée d'environ 9 ns (durée équivalente à la largeur temporelle de l'impulsion laser) pendant laquelle les deux lasers coïncident spatialement et temporellement à la surface de l'échantillon (évolution de l'amplitude du déclin) et une deuxième partie où seul le laser continu éclaire la couche et vient perturber la luminescence des terres rares excitées pendant la première période (changement de la durée de vie de la terre rare).

Les mécanismes d'extinction de la luminescence ainsi envisageables sont donc les suivants pour chaque partie :

- L'amplitude du déclin (processus antérieurs à l'excitation de la terre rare) permet d'étudier:

- La photo-ionisation des pièges
- L'effet Auger entre excitons piégés et porteurs libres

- La durée de vie du déclin (processus postérieurs à l'excitation de la terre rare) nous renseigne sur :

- L'effet Auger entre terres rares et porteurs libres
- L'effet Auger entre terres rares et porteurs piégés

b) Dépendance de l'amplitude du déclin de PL avec la densité d'excitation du laser continu :

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'état du système durant l'impulsion laser, c'est-à-dire lorsque les deux lasers excitent simultanément l'échantillon.

Nous supposons toujours que l'excitation non-résonnante des ions de terre rare par le laser impulsif seul se décompose selon les étapes de promotion d'un électron de la bande de valence vers un niveau piège à l'intérieur de la bande interdite, de formation d'un exciton lié puis de transfert non-radiatif vers la terre rare avoisinante lors de sa recombinaison.

Un certain nombre d'hypothèses peuvent être formulées afin de simplifier les équations de population liées au nombre de pièges peuplés et de terres rares excitées. Tout d'abord, la durée de vie du piège étant très courte (certainement inférieure à la nanoseconde d'après les résultats présentés au Chapitre III-D-1-a) par rapport à la largeur temporelle de l'impulsion laser ( $\Delta t_{\text{impulsion}} = 9 \text{ ns}$ ), nous pouvons considérer que le nombre de pièges excités atteint un équilibre équivalent au régime stationnaire durant l'impulsion laser. Au contraire, la durée de vie des multiplets des ions de terre rare étudiés (multiplet  $^4I_{13/2}$  pour l'erbium, multiplet  $^5D_0$  concernant l'euporium) vaut dans tous les cas plusieurs centaines de microsecondes (environ 1 ms pour l'erbium et 200  $\mu\text{s}$  pour l'euporium). Nous pouvons donc raisonnablement estimer que ces ions ne se désexcitent pas durant l'impulsion laser ( $\tau_{\text{TR}} \gg \Delta t_{\text{impulsion}}$ ). Ils seront donc considérés comme insensibles à l'effet Auger pendant la durée de l'impulsion.

Compte tenu de ces remarques, les équations de populations relatives au piège et à la terre rare en l'absence de laser continu additionnel durant la durée de l'impulsion laser ( $t < 9 \text{ ns}$ ) sont les suivantes :

- Pour les pièges :

$$\frac{dN_T^*}{dt} = \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot \phi_{\text{OPO}} \cdot (N_T - N_T^*) - \frac{N_T^*}{\tau_T} - W \cdot N_T^* \cdot N_{\text{TR}} = 0 \quad \text{Équation IV-30}$$

- Pour les ions de terre rare :

$$\frac{dN_{\text{TR}}^*}{dt} = W \cdot N_T^* \cdot N_{\text{TR}} \Rightarrow N_{\text{TR}}^* (\phi_{\text{CW}} = 0) = W \cdot N_{\text{TR}} \cdot N_T^* \cdot \Delta t_{\text{impulsion}} \quad \text{Équation IV-31}$$

Dans la gamme temporelle d'étude ( $t < 9 \text{ ns}$ ), le nombre de terres rares dans l'état excité est donc directement proportionnel à celui des pièges peuplés (le facteur de

proportionnalité est égal à  $W \cdot N_{TR} \cdot \Delta t_{impulsion}$ ). Ainsi, à travers l'analyse du nombre de terres rares excitées (qui est directement lié à l'amplitude du déclin à la fin de l'impulsion laser), nous pouvons effectuer une mesure indirecte du nombre de pièges ayant été peuplés au cours de l'impulsion. En étudiant la chute d'amplitude du déclin de PL des ions de terre rare, nous aurons donc accès aux processus d'extinction ayant affecté les pièges.

La combinaison des deux dernières équations nous permet d'obtenir l'expression complète du nombre d'ions erbium excités à la fin de l'impulsion laser :

$$N_{TR}^* (\phi_{CW} = 0) = \frac{\phi_{OPO} \cdot W \cdot \sigma_{exc}^{eff} \cdot N_{TR} \cdot N_T \cdot \tau_T \cdot \Delta t_{impulsion}}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T + \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi_{OPO} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation IV-32}$$

Nous allons maintenant écrire les mêmes équations de population mais en tenant compte cette fois-ci de la présence d'un laser continu additionnel qui peut donner lieu à un effet Auger entre l'exciton piégé et des porteurs libres, mais aussi à la photo-ionisation d'un piège.

### i) Effet Auger :

Pour traiter le cas de l'effet Auger pouvant apparaître entre le piège peuplé et des porteurs libres créés par un laser continu, il faut de nouveau examiner la population de ces porteurs libres. La valeur typique de la durée de vie des excitons libres dans le GaN vaut une centaine de picosecondes ([Harris1995], [Smith1996], [Korona2002]). Les porteurs libres étant créés en permanence par le laser continu l'équation relative à leur population sera résolue en régime stationnaire. De plus, l'amplitude de l'extinction étant proportionnelle au produit du nombre de pièges peuplés par le nombre de porteurs libres, nous pouvons donc écrire les équations suivantes :

- Pour les porteurs libres :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = \alpha \cdot \phi_{CW} - r \cdot n \cdot p = 0 \quad \text{avec } n = p \quad \text{Équation IV-33}$$

- Pour les pièges :

$$\frac{dN_T^*}{dt} = \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi_{OPO} \cdot (N_T - N_T^*) - \frac{N_T^*}{\tau_T} - W \cdot N_T^* \cdot N_{TR} - C_{A,T} \cdot n \cdot N_T^* = 0 \quad \text{Équation IV-34}$$

- Pour les ions de terre rare :

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = W \cdot N_T^* \cdot N_{TR} \quad \text{Équation IV-35}$$

La résolution de ce système nous permet de déterminer une nouvelle expression concernant le nombre d'ions  $\text{Er}^{3+}$  ayant été excités lorsque l'impulsion laser se termine :

$$N_{\text{TR}}^* (\phi_{\text{CW}} \neq 0) = \frac{\phi_{\text{OPO}} \cdot W \cdot \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot N_{\text{TR}} \cdot N_{\text{T}} \cdot \tau_{\text{T}} \cdot \Delta t_{\text{impulsion}}}{1 + W \cdot N_{\text{TR}} \cdot \tau_{\text{T}} + \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot \phi_{\text{OPO}} \cdot \tau_{\text{T}} + C_{\text{A,T}} \cdot n \cdot \tau_{\text{T}}} \quad \text{Équation IV-36}$$

En utilisant les Equations IV-32 et IV-36, nous obtenons le rapport entre les amplitudes des déclin de PL avec et sans laser continu additionnel :

$$\frac{A(\phi_{\text{CW}} \neq 0)}{A_0(\phi_{\text{CW}} = 0)} \propto \frac{N_{\text{TR}}^* (\phi_{\text{CW}} \neq 0)}{N_{\text{TR}}^* (\phi_{\text{CW}} = 0)} = \frac{1 + W \cdot N_{\text{TR}} \cdot \tau_{\text{T}} + \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot \phi_{\text{OPO}} \cdot \tau_{\text{T}}}{1 + W \cdot N_{\text{TR}} \cdot \tau_{\text{T}} + \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot \phi_{\text{OPO}} \cdot \tau_{\text{T}} + C_{\text{A,T}} \cdot n \cdot \tau_{\text{T}}} \quad \text{Équation IV-37}$$

ce qui, en tenant compte de l'expression du nombre de porteurs libres  $n$ , donnée par la résolution de l'Equation IV-33, permet d'obtenir la dépendance de l'amplitude du déclin en fonction du flux du laser continu lorsqu'un effet Auger a lieu entre un porteur libre et un exciton lié à un piège couplé à la terre rare :

$$\frac{A(\phi_{\text{HeCd}} \neq 0)}{A_0(\phi_{\text{HeCd}} = 0)} \propto \frac{1}{1 + \frac{C_{\text{A,T}} \cdot \tau_{\text{T}}}{1 + W \cdot N_{\text{TR}} \cdot \tau_{\text{T}} + \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot \phi_{\text{OPO}} \cdot \tau_{\text{T}}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha \cdot \phi_{\text{CW}}}{r}}} = \frac{1}{1 + A \cdot \sqrt{\phi_{\text{CW}}}} \quad \text{Équation IV-38}$$

$$\text{avec } A = \frac{C_{\text{A,T}} \cdot \tau_{\text{T}}}{1 + W \cdot N_{\text{TR}} \cdot \tau_{\text{T}} + \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot \phi_{\text{OPO}} \cdot \tau_{\text{T}}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{r}}$$

Nous retrouvons donc ici une expression similaire à celle obtenue lors de l'utilisation de deux lasers continus (Equation IV-16).

## ii) Photo-ionisation :

Nous allons maintenant nous intéresser au cas de la dissociation par un laser continu d'un exciton lié sur un piège couplé à la terre rare. Le piège ayant été auparavant peuplé par le laser impulsif.

• Pour les pièges :

$$\frac{dN_{\text{T}}^*}{dt} = \sigma_{\text{exc}}^{\text{eff}} \cdot \phi_{\text{OPO}} \cdot (N_{\text{T}} - N_{\text{T}}^*) - \frac{N_{\text{T}}^*}{\tau_{\text{T}}} - W \cdot N_{\text{T}}^* \cdot N_{\text{TR}} - \sigma_{\text{PI}}^{\text{CW}} \cdot \phi_{\text{CW}} \cdot N_{\text{T}}^* = 0 \quad \text{Équation IV-39}$$

- Pour les ions de terre rare :

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = W \cdot N_T^* \cdot N_{TR} \quad \text{Équation IV-40}$$

La résolution de ce système nous permet une nouvelle fois de déterminer le nombre d'ions  $Er^{3+}$  excités à la fin de l'impulsion laser:

$$N_{TR}^* (\phi_{CW} \neq 0) = \frac{\phi_{OPO} \cdot W \cdot \sigma_{exc}^{eff} \cdot N_{TR} \cdot N_T \cdot \tau_T \cdot \Delta t_{impulsion}}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T + \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi_{OPO} \cdot \tau_T + \sigma_{PI}^{CW} \cdot \phi_{CW} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation IV-41}$$

En combinant les Equations IV-32 et IV-41, nous pouvons écrire l'expression du rapport entre les amplitudes des déclins de PL avec et sans laser continu additionnel :

$$\frac{A(\phi_{CW} \neq 0)}{A_0(\phi_{CW} = 0)} \propto \frac{N_{TR}^* (\phi_{CW} \neq 0)}{N_{TR}^* (\phi_{CW} = 0)} = \frac{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T + \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi_{OPO} \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T + \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi_{OPO} \cdot \tau_T + \sigma_{PI}^{CW} \cdot \phi_{CW} \cdot \tau_T} \quad \text{Équation IV-42}$$

Cette dernière expression peut se mettre sous une forme plus aisément reconnaissable :

$$\frac{A(\phi_{CW} \neq 0)}{A_0(\phi_{CW} = 0)} = \frac{1}{1 + B \cdot \phi_{CW}} \quad \text{Équation IV-43}$$

$$\text{avec } B = \frac{\sigma_{PI}^{CW} \cdot \tau_T}{1 + W \cdot N_{TR} \cdot \tau_T + \sigma_{exc}^{eff} \cdot \phi_{OPO} \cdot \tau_T}$$

Nous retrouvons de nouveau une expression dont la forme est similaire à celle de l'Equation IV-27 obtenue dans le cas de la combinaison de deux lasers continus.

Nous voyons donc en comparant les Equation IV-38 et Equation IV-43 que les deux mécanismes (photo-ionisation et effet Auger) influençant l'amplitude du déclin de PL durant le temps de l'impulsion laser présentent chacun une dépendance en fonction de la densité d'excitation du laser continu très spécifique et très différente l'une de l'autre. La discrimination entre ces deux effets pourra donc être envisagée comme dans le cas de l'excitation de l'échantillon par deux lasers continus (Chapitre IV-A-5).

c) Dépendance de la durée de vie du déclin de PL avec la densité d'excitation du laser continu :

Nous étudions maintenant l'état du système après l'impulsion laser, c'est-à-dire lorsque seul le laser continu excite l'échantillon et que les terres rares ont été excitées. Nous allons décrire l'influence possible de l'effet Auger sur la durée de vie de la terre rare sans

traiter le cas de la photo-ionisation car celui-ci ne peut intervenir que lorsque le piège est encore peuplé (avant le transfert d'énergie vers la terre rare).

Pour décrire la dépendance de la durée de vie d'une terre rare avec le flux de photons du laser continu lorsque l'effet Auger survient, nous allons de nouveau écrire les équations régissant l'évolution temporelle du nombre de terres rares excitées. Dans la gamme de temps que nous étudions dorénavant ( $t \gg \Delta t_{\text{impulsion}}$ ), nous considérerons que tous les pièges ont transféré leur énergie vers une terre rare et qu'ils sont donc tous vides ( $\tau_T \ll \tau_{Er}$ ). Nous ne nous intéresserons donc qu'au nombre de terres rares excitées.

En l'absence de laser continu, nous obtenons :

- Pour les ions de terre rare :

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = - \frac{N_{TR}^*}{\tau_{TR}} \quad \text{Équation IV-44}$$

Si nous rajoutons le laser continu, des porteurs libres vont être créés. Ils vont ensuite interagir avec les ions de terre rare excités ce qui est décrit par les équations suivantes :

- Pour les porteurs libres :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = \alpha \cdot \phi_{CW} - r \cdot n \cdot p = 0 \quad \text{avec} \quad n = p \quad \text{Équation IV-45}$$

- Pour les ions de terre rare :

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = - \frac{N_{TR}^*}{\tau_{TR}} - C_A \cdot n \cdot N_{TR}^* \quad \text{Équation IV-46}$$

La résolution de ces systèmes permet donc de déterminer la variation de durée de la terre rare en présence d'un second laser continu :

$$\frac{\tau(\phi_{HeCd} \neq 0)}{\tau_{TR}(\phi_{HeCd} = 0)} = \frac{1}{1 + C_A \cdot \tau_{TR} \cdot \sqrt{\frac{\alpha \cdot \phi_{HeCd}}{r}}} \propto \frac{1}{1 + A \cdot \sqrt{\phi_{HeCd}}} \quad \text{Équation IV-47}$$

avec  $A = C_A \cdot \tau_{TR} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{r}}$

Nous allons maintenant comparer les résultats expérimentaux avec les Equations IV-38 (effet Auger) et IV-43 (photo-ionisation) pour ce qui est de l'amplitude du déclin à la fin de l'impulsion laser et l'équation IV-47 pour ce qui est de la chute de la durée de vie par effet Auger. Nous présenterons successivement les cas où les photons du laser continu ont une énergie supérieure puis inférieure à celle de la bande interdite.

## 2) Combinaison d'un laser impulsionnel et d'un laser continu d'énergie supérieure à celle de la bande interdite (HeCd) :

### a) GaN :Er<sup>3+</sup> :

Nous avons tout d'abord étudié l'influence du laser HeCd ( $\lambda=325$  nm) continu sur le déclin de PL d'ions erbium implantés dans une couche de nitrure de gallium. Pour cela, nous avons enregistré les dynamiques de PL à 1.5  $\mu\text{m}$  pour différentes longueurs d'onde d'excitation d'énergie inférieure à celle de la bande interdite (450, 500, 550, 600 et 650 nm) avec une excitation simultanée par un laser HeCd dont la puissance varie. La Figure IV-11 présente un exemple des déclinés que nous avons pu obtenir. Pour chaque déclin, nous déterminons l'amplitude  $A$  à  $t=0$ s ainsi que la durée de vie  $\tau$  telle que définie par l'Equation IV-29.

#### - Amplitude (mécanismes ayant lieu durant l'impulsion laser) :

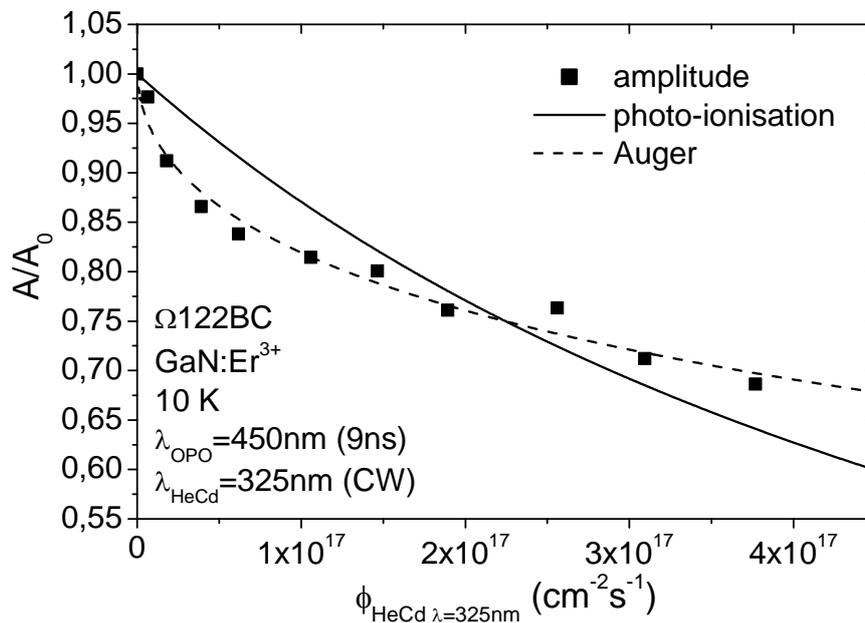


Figure IV-12 : Variation de l'amplitude du déclin de PL des ions erbium en fonction de la densité d'excitation du laser HeCd.

La Figure IV-12 présente l'évolution du rapport des amplitudes  $A(\phi_{\text{HeCd} \neq 0})/A_0(\phi_{\text{HeCd}=0})$  lorsque la longueur d'onde du laser impulsionnel est fixée à 450 nm. Sur cette Figure IV-12, nous avons aussi reporté les meilleurs ajustements obtenus avec les Equations IV-38 et IV-43 correspondant, respectivement à l'effet Auger et au mécanisme de photo-ionisation.

Comme expliqué précédemment, cette chute d'amplitude durant l'impulsion laser est directement liée à des mécanismes affectant le chemin d'excitation (avant le transfert d'énergie vers la terre rare).

L'accord de l'expérience avec le modèle de l'effet Auger est bien meilleur qu'avec celui de la photo-ionisation. Ceci implique que lors de l'illumination simultanée par deux lasers (donc durant le temps de l'impulsion laser), les excitons piégés interagissent par effet Auger avec les porteurs libres créés par le laser continu (Figure IV-7). La photo-ionisation du piège semble ici avoir une influence négligeable. Le coefficient A de l'Equation IV-38 vaut alors  $7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5}$ . Le calcul du coefficient Auger  $C_{A,T}$  n'est toutefois pas possible en raison du manque d'informations concernant les paramètres (notamment  $W$ ,  $\tau_T$ ,  $r$ ) entrant dans l'expression du coefficient A.

- **Durée de vie (mécanismes ayant lieu après la fin de l'impulsion laser) :**

L'évolution de la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  en fonction de la densité d'excitation du laser HeCd continu (Figure IV-13) permet de se rendre compte de l'importance de la chute de durée de vie lorsque le flux de photons du laser HeCd augmente. Ainsi pour  $\phi_{\text{HeCd}} = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  chute à  $\sim 50\%$  de sa valeur initiale ( $\sim 1.3 \text{ ms}$ ). De plus, nous pouvons constater que l'évolution est parfaitement reproduite par un modèle d'effet Auger. Le coefficient A de l'Equation IV-47 est égal à  $1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5}$ .

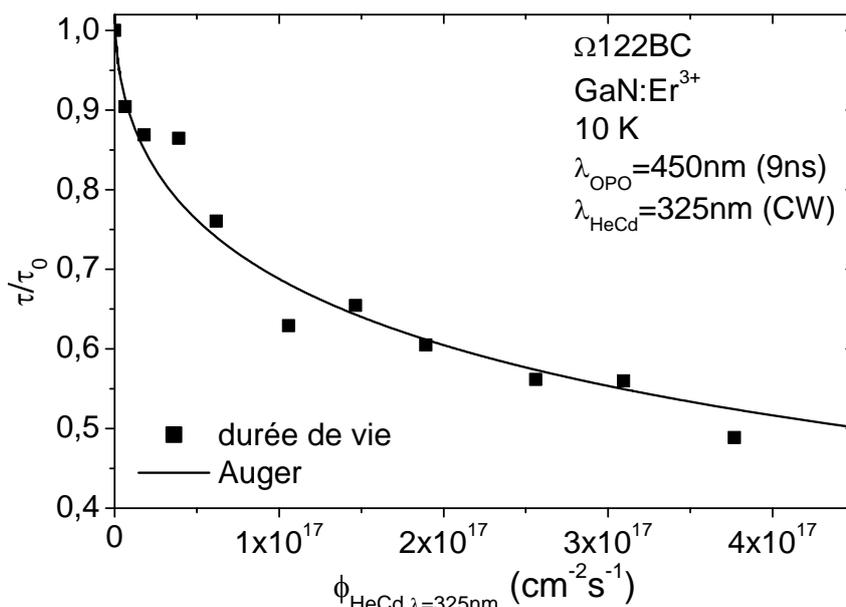
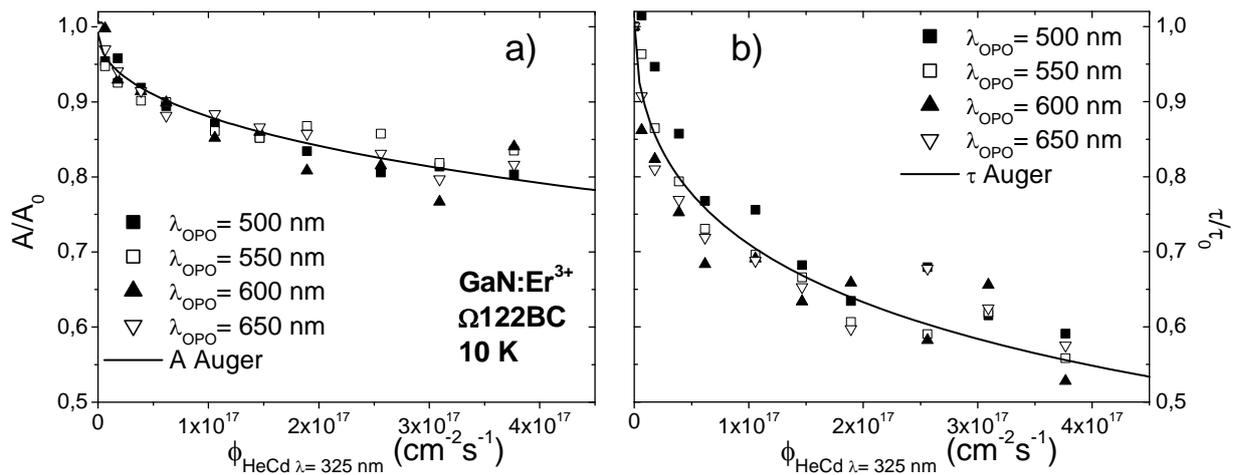


Figure IV-13 : Variation de la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  des ions erbium en fonction de la densité d'excitation du laser HeCd.

A la fin de la première partie de ce chapitre (IV-A-5), nous n'avons pu déterminer la nature exacte de l'effet Auger responsable de la chute de luminescence des ions erbium excités par le laser Kr continu en présence d'un second laser HeCd continu. Les Figure IV-12 et Figure IV-13 nous indiquent que cette chute d'intensité de PL peut être attribuée conjointement à l'effet Auger entre des porteurs libres et les excitons liés aux ions erbium lequel force la recombinaison des excitons liés sans transfert d'énergie vers les ions erbium, mais également à l'effet Auger entre des porteurs libres et les ions erbium excités.

- **Effet de la longueur d'onde d'excitation du laser impulsif :**

Nous avons reproduit cette expérience combinant une source impulsionnelle et un laser continu d'énergie supérieure à celle de la bande interdite ( $\lambda_{exc}=325$  nm) pour différentes longueurs d'onde du laser impulsif (Figure IV-14).



**Figure IV-14 : Evolution a) de l'amplitude et b) de la durée de vie du déclin de PL des ions Er<sup>3+</sup> en fonction de la densité d'excitation du laser HeCd ( $\lambda_{exc}=325$  nm).**

Quelle que soit la longueur d'onde du laser impulsif (500, 550, 600 et 650 nm), nous avons pu reproduire avec un accord satisfaisant les chutes d'amplitude et de durée de vie grâce aux équations relatives à l'effet Auger. Ceci confirme le fait que l'extinction de la PL des ions erbium excités par le laser impulsif en présence d'un second laser d'énergie supérieure à celle de la bande interdite peut avoir deux origines : premièrement, un effet Auger, antérieur au transfert d'énergie vers la terre rare, entre des porteurs libres et des excitons liés aux ions erbium, mais également en raison d'un effet Auger, postérieur au transfert d'énergie vers la terre rare, entre des porteurs libres et les ions erbium excités.

De plus, pour une densité d'excitation donnée du laser HeCd continu, les chutes à la fois d'amplitude, mais aussi de durée de vie des déclin semblent indépendantes de la longueur d'onde du laser impulsif.

### b) GaN :Eu<sup>3+</sup> :

Nous avons également étudié l'influence du laser HeCd ( $\lambda=325$  nm) continu sur le déclin de PL des ions europium. De la même manière que pour les ions erbium, l'échantillon implanté I25 (voir tableau III-2) est excité optiquement avec le laser impulsif à différentes longueurs d'onde. L'exemple de l'excitation simultanée avec un laser impulsif émettant à 450 nm et d'un laser continu HeCd (325 nm) pour différents flux de photons du laser continu est présenté Figure IV-15.

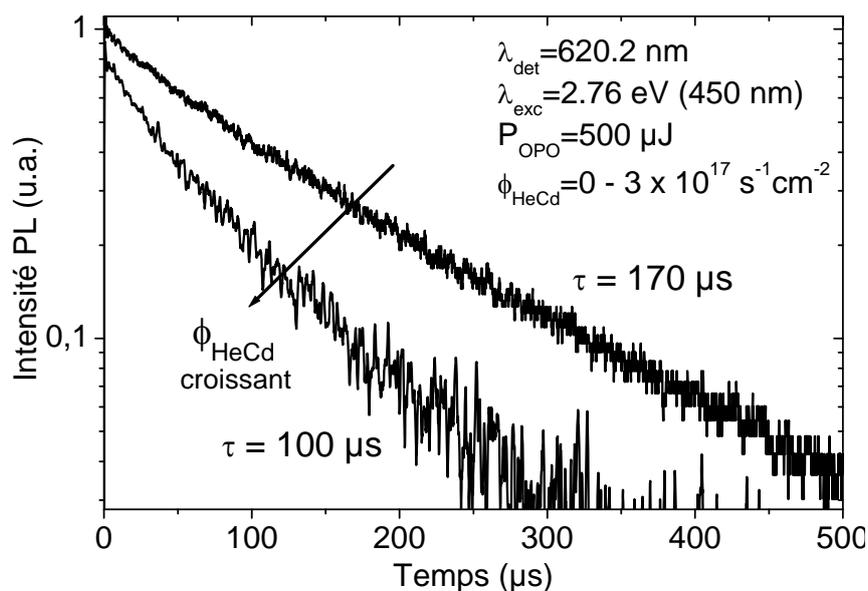
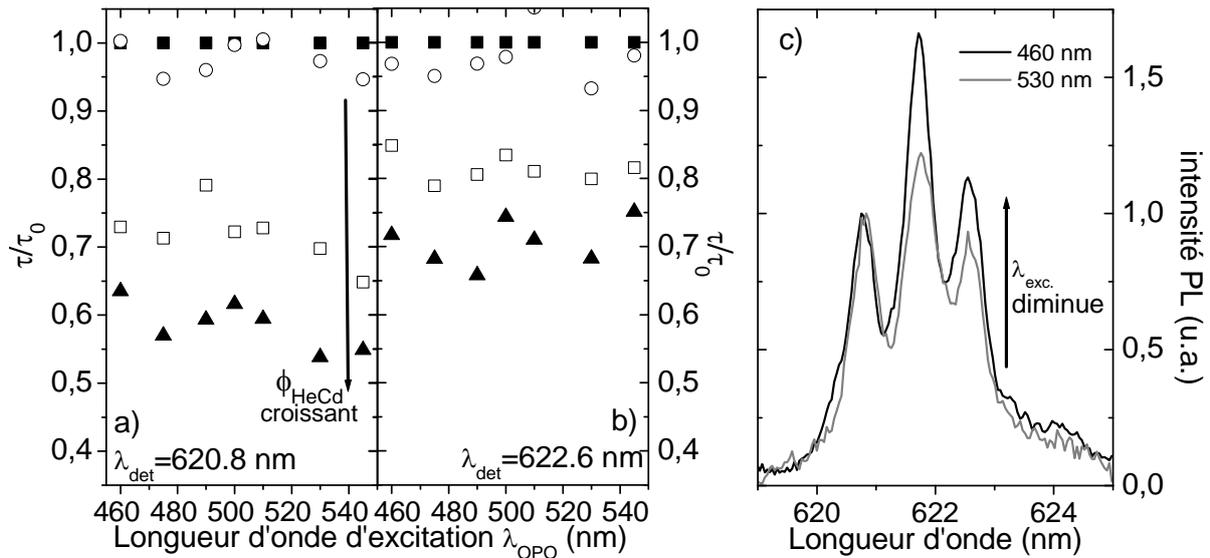


Figure IV-15 : variation, à 10 K, du déclin enregistré sur l'échantillon GaN :Eu<sup>3+</sup> I25 en fonction du flux de photons du laser HeCd continu additionnel.

Nous avons alors de nouveau observé une chute de l'amplitude et de la durée de vie du déclin des ions europium. Cependant la baisse d'amplitude s'est révélée plus faible que dans le cas des ions Er<sup>3+</sup> (~10%). Il ne nous a donc pas été possible de déterminer avec certitude le(s) mécanisme(s) (photo-ionisation et/ou effet Auger) impliqué(s) dans cette diminution d'amplitude avec le flux de photons du laser HeCd. Concernant la durée de vie, nous avons retrouvé des résultats similaires à ceux observés pour l'erbium. La seule différence notable réside dans le fait que l'effet d'extinction varie en fonction des longueurs d'onde d'excitation et de détection (Figure IV-16a) et Figure IV-16b)).



**Figure IV-16 : Variation de la durée de vie du multiplet  $^5D_0$  des ions  $\text{Eu}^{3+}$  en fonction de la densité d'excitation du laser HeCd pour deux longueurs d'onde de détection a) 620.8 nm et b) 622.6 nm. c) Evolution de la forme des spectres de PL avec la longueur d'onde d'excitation.**

Les différences d'évolution de la chute de la durée de vie avec la longueur d'onde d'émission et de détection s'expliquent par la variation de la forme des spectres de PL avec la longueur d'onde d'excitation liée à l'existence des deux sites  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  (Figure IV-16c)). L'obtention de spectres de PL de formes distinctes signifie que la proportion de la luminescence provenant de chacun des sites d'incorporation de l' $\text{Eu}^{3+}$  change lorsque la longueur d'onde d'excitation varie. De plus, nous avons remarqué, au cours du second chapitre, que, dans le cas des échantillons implantés, les longueurs d'onde de 620.8 et 622.6 nm étaient représentatives, respectivement, des centres  $\text{Eu}_2$  et  $\text{Eu}_1$ . Les diverses variations de durée de vie observées sur les Figure IV-16a) et Figure IV-16b) s'expliquent donc par une influence différente du mécanisme d'extinction sur chacun des deux sites.

En tenant compte des proportions variables des espèces  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  pour des longueurs d'onde de détection et d'émission données, nous avons pu déterminer la dépendance de la durée de vie du multiplet  $^5D_0$  de chacun de ces deux sites en fonction du flux de photons du laser continu HeCd (Figure IV-17).

La chute de la durée de vie des ions  $\text{Eu}^{3+}$  avec la densité d'excitation du laser HeCd continu a été ajustée de façon très satisfaisante à l'aide de l'Equation IV-47. La constante  $A = C_A \cdot \tau_{\text{Eu}} \cdot \sqrt{\alpha/r}$  ainsi déterminée est alors environ 2.5 fois plus élevée pour le centre  $\text{Eu}_2$  ( $A_{\text{Eu}_2} = 1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5}$ ). L'augmentation de la constante A ne peut être liée qu'au coefficient Auger  $C_A$ , les constantes  $\alpha$  et  $r$  étant intrinsèques au nitrure de gallium et les valeurs de  $\tau_{\text{Eu}}$  étant très proches pour les deux sites.

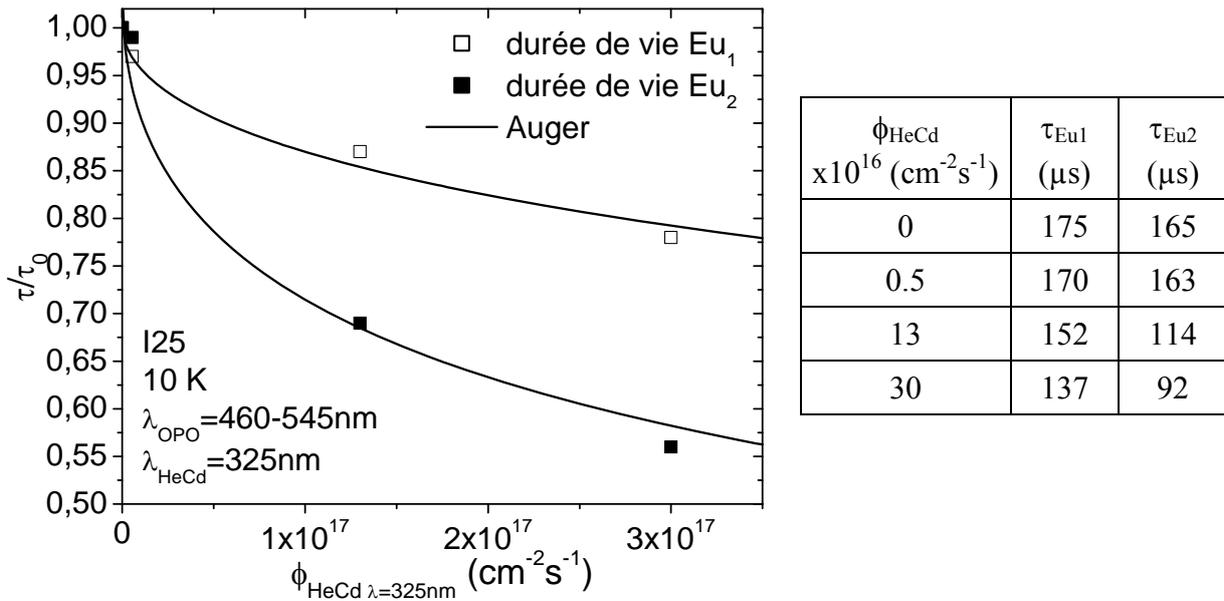


Figure IV-17 : Variation de la durée de vie du multiplet  ${}^5D_0$  des ions  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  en fonction du flux de photons du laser HeCd.

En considérant l'effet Auger comme une interaction dipôle-dipôle, le coefficient Auger  $C_A$  se trouve évidemment lié à la distance entre l'accepteur (le porteur libre) et le donneur (l'ion europium), mais également à l'intégrale de recouvrement entre les spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur. Pour ce qui est de la distance, l'interaction ayant lieu avec des porteurs libres, la distance moyenne entre ces derniers et chacun des centres  $\text{Eu}^{3+}$  devrait être similaire. De même, dans l'intégrale de recouvrement, la force de transition liée à l'absorption de l'énergie par le porteur libre ne dépend pas du site  $\text{Eu}^{3+}$ . La seule différence doit donc se trouver dans les spectres d'émission relatifs à chacun des sites, autrement dit, dans les valeurs des sections efficaces d'émission des deux sites. Nous pouvons aboutir à la même conclusion en utilisant l'Equation IV-18 :  $C_A = (\tau_{\text{rad}} \cdot n_0)^{-1}$  qui montre que, dans une matrice donnée, la valeur de  $C_A$  associée à un ion de terre ne dépend que de la durée de vie radiative de ce dernier,  $n_0$  étant constant (Equation IV-19).

Pour déterminer le rapport entre les sections efficaces d'émission des ions  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , nous avons utilisé la transition entre les multiplets  ${}^5D_0$  et  ${}^7F_1$  qui est purement dipolaire magnétique. Ceci signifie que cette transition n'est pas influencée par l'environnement cristallin. Cette émission a donc la même force de transition quel que soit le site d'incorporation. Ainsi, le rapport  $\alpha = I_{\text{Eu2}}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) / I_{\text{Eu1}}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  entre les intensités intégrées de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  pour les deux sites représente en fait le rapport entre le nombre d'ions excités de chaque type de sites. Nous pouvons ainsi calculer le rapport entre

les sections efficaces d'émission des centres  $\text{Eu}_1$  et  $\text{Eu}_2$  pour la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  à l'aide de l'expression  $\alpha \times I_{\text{Eu}_1}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I_{\text{Eu}_2}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ .

La section efficace d'émission pour la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  apparaît ainsi, d'après les spectres, être environ 1.3 fois supérieure pour le site  $\text{Eu}_2$  comparée à celle du site  $\text{Eu}_1$ . Ce rapport reste inférieur au facteur 2,5 obtenu lors de la comparaison des coefficients Auger  $C_A$ . Ceci semble indiquer qu'un ou plusieurs autres paramètres doivent également entrer en jeu dans le calcul du coefficient  $C_A$ .

### c) Conclusions :

L'ensemble de ces résultats, que ce soit pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ou l'ion  $\text{Er}^{3+}$  montre que l'utilisation d'une excitation continue "au-dessus" de la bande interdite crée des porteurs libres qui ont un effet double dans la chute de la luminescence de terres rares excitées par un laser impulsionnel.

D'une part, avant excitation des terres rares ces porteurs libres interagissent par effet Auger avec les excitons liés créés par le laser impulsionnel provoquant la recombinaison de ces derniers et les empêchant ainsi de transférer leur énergie à la terre rare (Figure IV-7). D'autre part, après excitation des terres rares, les porteurs libres interagissent par effet Auger avec les terres rares excitées, ce qui contribue une fois de plus à la diminution de la luminescence (Figure IV-6).

Nous allons maintenant étudier de la même façon l'influence d'une excitation continue "en-dessous" de la bande interdite sur la luminescence des terres rares excitées par un laser impulsionnel.

## 3) Combinaison d'un laser impulsionnel et d'un laser continu d'énergie inférieure à celle de la bande interdite :

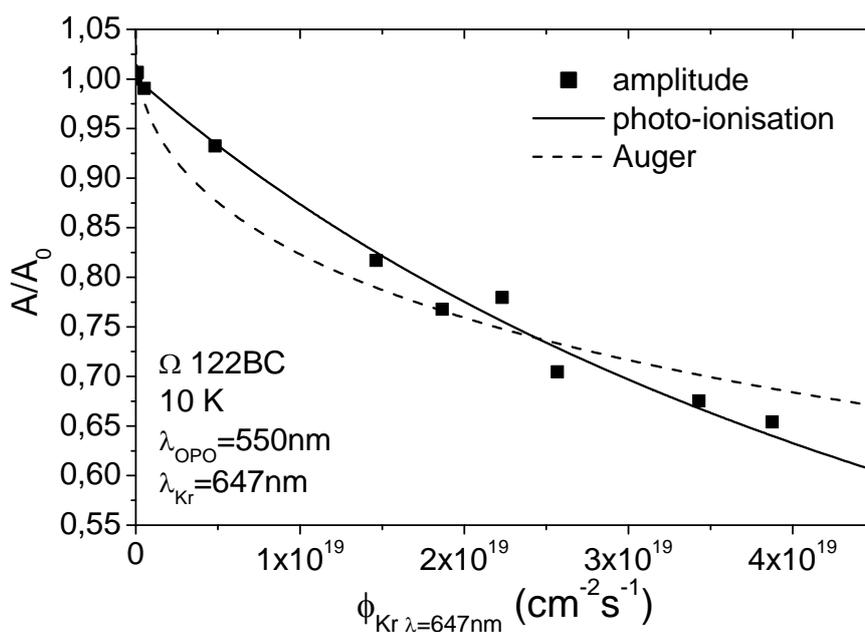
### a) GaN : $\text{Er}^{3+}$ :

Nous avons poursuivi notre étude en combinant une source laser impulsionnelle avec un laser Kr continu fonctionnant à 647 nm, mais également avec un laser accordable saphir :titane (790-925 nm) sur des échantillons dopés par l'ion erbium. La longueur d'onde de l'impulsion laser ayant été choisie successivement égale à 450, 500, 550 et 600 nm.

Comme dans le cas de l'utilisation du laser continu HeCd, nous allons étudier d'une part l'amplitude et d'autre part la durée de vie du déclin de PL des ions erbium en fonction de la densité d'excitation du laser d'énergie inférieure à celle de la bande interdite.

- **Amplitude du déclin (mécanismes intervenant durant l'impulsion laser) :**

Nous pouvons voir sur cette Figure IV-18 que la combinaison des deux sources laser (laser impulsionnel émettant à 550 nm et laser Kr continu) entraîne une chute importante de l'amplitude de la luminescence des ions erbium excités par le laser impulsionnel. L'ajustement de cette chute de luminescence avec l'équation décrivant un processus de photo-ionisation est très satisfaisant (Equation IV-43). Cette baisse d'intensité de la PL semble donc due à une dissociation, par le laser continu, de l'exciton lié avant qu'il ne transfère son énergie à l'ion erbium. Nous présentons également, sur cette Figure IV-18, l'ajustement obtenu en supposant que le mécanisme est un effet Auger (Equation IV-38).



**Figure IV-18 : Evolution de l'amplitude du déclin de PL des ions erbium en fonction de la densité d'excitation du laser Kr ( $\lambda_{exc}=647$  nm) continu.**

Le fait que le mécanisme de photo-ionisation s'applique de nouveau dans ce cas confirme une fois de plus le modèle général d'excitation des terres rares par transfert d'énergie lors de la recombinaison non-radiative d'excitons liés.

Nous avons renouvelé cette expérience en changeant la longueur d'onde du laser impulsionnel entre 450 et 640 nm. Les résultats tirés de ces mesures sont en tous points semblables à ceux que nous venons de présenter. Nous pouvons noter ici que la somme des

énergies des photons des deux lasers est dans tous les cas supérieure à l'énergie de la bande interdite ( $E_G=3.46$  eV,  $E_{Kr}=1.92$  eV,  $E_{OPO}=1.94-2.76$  eV donc  $E_{Kr}+E_{OPO}>3.86$  eV). Ce dernier point est essentiel pour le mécanisme de photo-ionisation. En effet, pour que le laser continu additionnel perturbe la luminescence de la terre rare en interrompant le chemin d'excitation de celle-ci par photo-ionisation de l'exciton piégé (Figure IV-8), il faut que ce laser puisse apporter suffisamment d'énergie au porteur piégé pour qu'il se retrouve photo-ionisé vers une bande (de valence pour un trou, de conduction pour un électron). Le mécanisme de photo-ionisation doit donc être sensible à la longueur d'onde (c'est-à-dire à l'énergie) des photons utilisés dans ces expériences à deux lasers.

Cette remarque est très importante car elle signifie qu'un choix judicieux des longueurs d'onde des deux lasers devrait nous permettre de sonder la profondeur du piège impliqué dans le transfert d'énergie vers la terre rare. En effet, l'observation de la photo-ionisation est subordonnée au fait que le piège peuplé par le laser impulsionnel soit à une profondeur telle qu'un photon du laser continu ait suffisamment d'énergie pour permettre la photo-ionisation du porteur qui s'y trouve capturé.

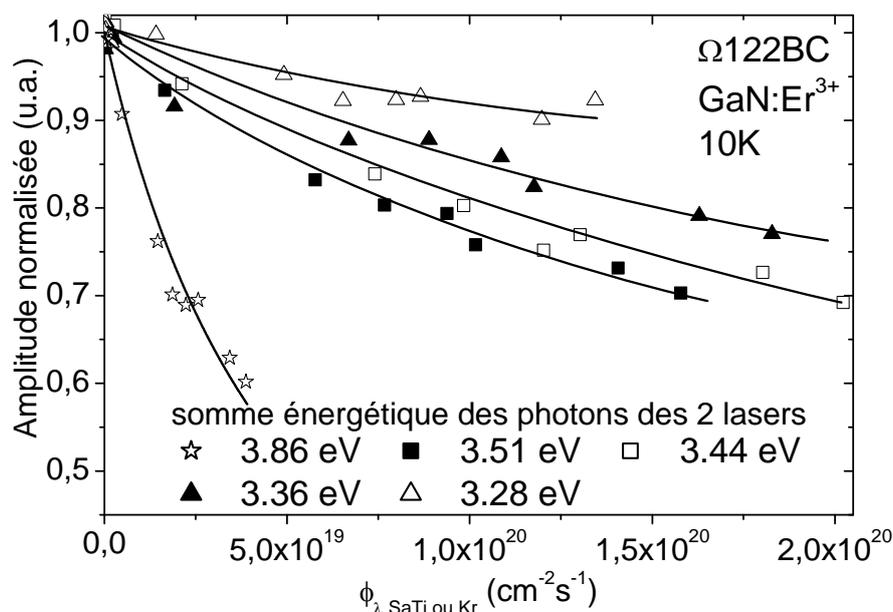
Ainsi, si nous choisissons deux lasers dont la somme des énergies des photons est soit supérieure, soit inférieure à celle de la bande interdite, nous ne devrions obtenir l'effet de photo-ionisation que dans le premier cas. Nous avons vérifié ce point en associant un laser continu accordable entre 790 et 925 nm (laser saphir : titane) à un laser impulsionnel (de longueur d'onde 640 nm). Les différentes énergies maximales accessibles par sommation de l'énergie des photons de ces deux lasers sont données dans le Tableau IV-1.

Longueur d'onde du laser impulsionnel	Longueur d'onde du laser continu	Energie du photon du laser impulsionnel	Energie du photon du laser continu	Somme des énergies des deux photons	$\sigma_{\text{Photo-ionisation}}^{\text{CW}}(\lambda)$ (normalisée à 647 nm)
640 nm	647 nm	1.94 eV	1.92 eV	3.86 eV	1
640 nm	790 nm	1.94 eV	1.57 eV	3.51 eV	0,19
Largeur de la bande interdite du GaN				3.46 eV	
640 nm	825 nm	1.94 eV	1.50 eV	3.44 eV	0,16
640 nm	875 nm	1.94 eV	1.42 eV	3.36 eV	0,11
640 nm	925 nm	1.94 eV	1.34 eV	3.28 eV	0,06

**Tableau IV-1 : Différentes configurations utilisables pour étudier la photo-ionisation**

Ces différentes configurations nous permettent donc d'obtenir une gamme d'énergie située de part et d'autre de la bande interdite (3.46 eV à 10 K). Les résultats obtenus lors de ces mesures sont présentés sur la Figure IV-19.

Sur cette figure, les différents points correspondent aux mesures expérimentales du rapport d'amplitude  $A/A_0$  du déclin de PL effectuées pour différentes densités d'excitation et différentes longueurs d'onde du laser continu. Les traits pleins permettent de guider l'œil.

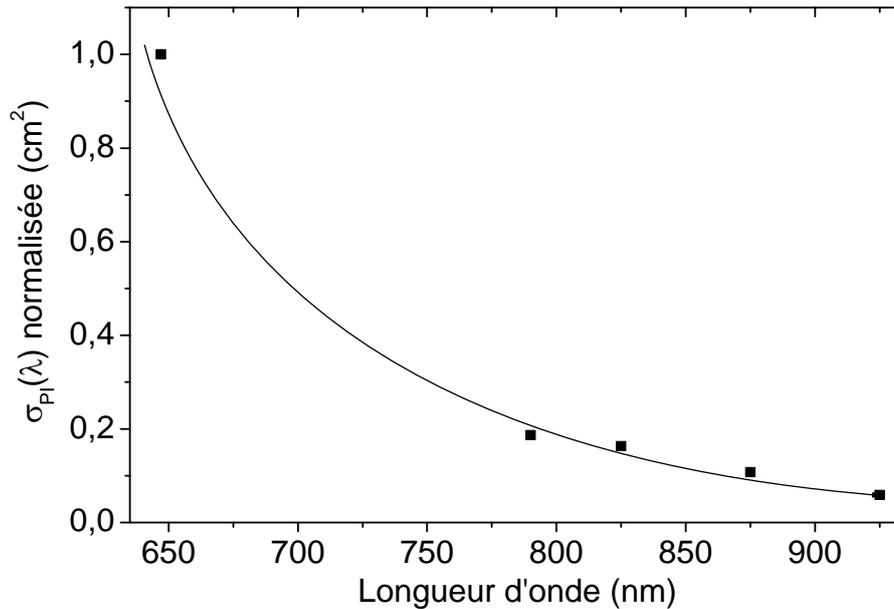


**Figure IV-19 : Evolution de l'amplitude des déclin de PL des ions erbium excités par un laser impulsif ( $\lambda=640$  nm) en fonction de la densité d'excitation et de la longueur d'onde du laser continu.**

#### - Dépendance en longueur d'onde de la section efficace de photo-ionisation :

Nous pouvons remarquer une tendance claire sur ces cinq courbes : la chute d'amplitude, à un flux de photons donné du laser continu, est de plus en plus prononcée à mesure que la somme des énergies des photons se rapproche, puis dépasse celle de la bande interdite, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde du laser continu diminue. Ceci correspond à l'augmentation du phénomène de photo-ionisation lorsque les photons du laser continu ont assez d'énergie pour promouvoir les porteurs piégés vers la bande de conduction ou de valence (ceci intervient si la somme des énergies des photons provenant de chacun des lasers devient supérieure à celle de la bande interdite). La Figure IV-19 reflète donc la dépendance en longueur d'onde de la section efficace de photo-ionisation du piège, déjà évoquée par différents auteurs ([Langer 1974], [Forcales2004]), et peut ainsi nous donner une indication sur la profondeur du piège.

Les meilleurs ajustements des courbes de la Figure IV-19 par l'Equation IV-43 permettent d'obtenir des coefficients B proportionnels à la section efficace de photo-ionisation pour chaque longueur d'onde du second laser continu. La dépendance de cette section efficace de photo-ionisation du piège peuplé par le laser impulsionnel ( $\lambda_{exc.}=640$  nm) est présentée sur la Figure IV-20. Les valeurs de  $\sigma_{pi}(\lambda)$  normalisées par rapport à  $\sigma_{pi}(647$  nm) sont rassemblées dans le Tableau IV-1.



**Figure IV-20 : Dépendance en longueur d'onde de la section efficace de photo-ionisation du piège peuplé par le laser impulsionnel ( $\lambda_{exc.}=640$  nm).**

Cette courbe nous permet d'estimer grossièrement la profondeur du piège entre 1.57 (790 nm) et 1.92 eV (647 nm). L'énergie de l'exciton lié doit donc être comprise entre 1.54 et 1.89 eV. La comparaison de l'énergie de cet exciton avec celle des photons du laser impulsionnel (1.94 eV) nous indique que l'exciton créé possède une énergie légèrement inférieure à celle des photons incidents, et que, par conséquent, des processus non-radiatifs accompagnent la formation de l'exciton.

**- Mise en évidence d'un effet Auger entre la terre rare et des porteurs :**

Toutefois, la simulation des courbes de la Figure IV-19 par l'Equation IV-43 traduisant le phénomène de photo-ionisation des excitons liés aux ions erbium par le laser continu n'est parfaitement satisfaisante que lorsque la longueur d'onde du laser continu vaut 647 nm. En effet, pour les quatre autres courbes, les points expérimentaux se trouvent

encadrés par les meilleures simulations relatives aux mécanismes de photo-ionisation et d'effet Auger sans qu'aucun mécanisme ne puisse être privilégié. Les sections efficaces de photo-ionisation que nous avons calculées pour ces quatre courbes ( $\lambda_{CW} > 790$  nm) sont donc légèrement surestimées ce qui laisse supposer une profondeur du piège légèrement plus élevée que celle envisagée.

De plus, le fait que ces courbes ne puissent être simulées par aucun de ces deux mécanismes pourrait peut-être s'expliquer par l'existence d'un effet Auger, dont l'origine reste pour l'instant à déterminer, qui affecterait la luminescence de la terre rare. Lorsque la longueur d'onde du laser continu est de 647 nm (Figure IV-18), cet effet Auger n'est pas le mécanisme d'extinction dominant. Cependant, à mesure que l'énergie du laser continu diminue, nous venons de voir que la section efficace d'ionisation du piège chute pour devenir nulle lorsque le laser continu n'a "plus assez d'énergie" pour promouvoir le porteur capturé près de la terre rare vers la bande de conduction ou de valence. Il peut ainsi arriver que les ampleurs de ces deux mécanismes deviennent comparables à mesure que la longueur d'onde du laser continu augmente. Ceci pourrait expliquer pourquoi il est difficile de discriminer, entre la photo-ionisation et l'effet Auger, le mécanisme responsable de l'évolution des courbes de la Figure IV-19. Pour reproduire ces courbes, il faudrait certainement utiliser une expression dans laquelle ces deux processus seraient pris en compte.

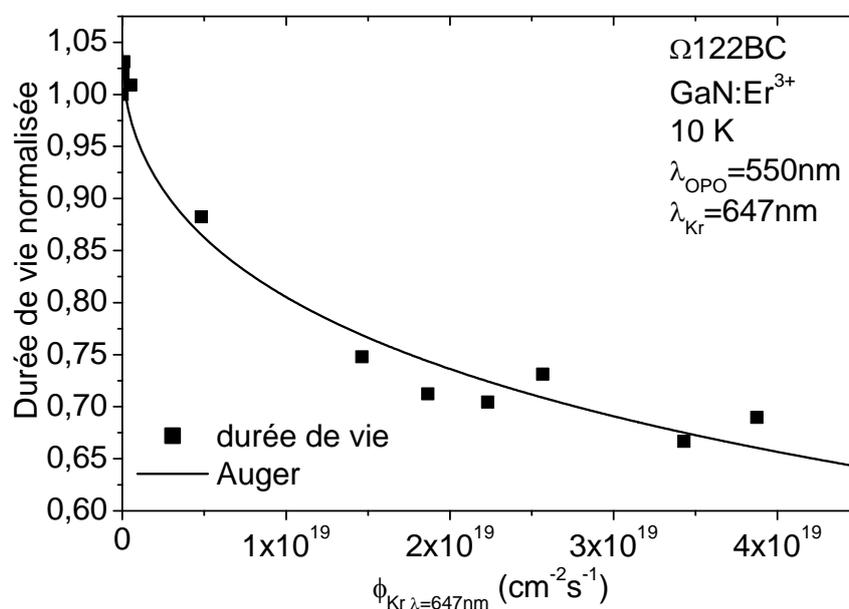


Figure IV-21 : Evolution de la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  de l'erbium en fonction de la densité d'excitation du laser Kr ( $\lambda_{exc}=647$  nm) continu.

Un tel effet Auger pourrait avoir lieu entre un porteur piégé (résultant de l'excitation par le laser impulsif) et un porteur libre ou piégé (provenant de l'excitation par le laser

continu). L'existence de porteurs, suite à l'excitation du laser continu, est confirmée par l'observation de la chute de la durée de vie de l'erbium dans des conditions identiques à celles de la Figure IV-19. Cet effet Auger est faible (mais détectable) lorsque nous utilisons le laser saphir : titane (790-925 nm), mais devient, par contre, très marqué si nous utilisons le laser Kr comme laser continu. La Figure IV-21 présente l'évolution de la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  en fonction du flux de photons du laser Kr.

Cette chute de la durée de vie par effet Auger peut paraître surprenante. Dans le cas de l'ion erbium, l'énergie pouvant être apportée à un porteur piégé lors d'un effet Auger impliquant la terre rare n'est que de 0.8 eV (1550 nm). Pour que l'effet Auger ait lieu de l'erbium vers le porteur piégé, il faut donc que le piège soit situé au maximum à une distance de 0.8 eV par rapport au bas de la bande de conduction ou du haut de la bande de valence. Compte tenu de la largeur de la bande interdite du GaN (3.46 eV à 10 K), un tel piège ne peut être peuplé que par un laser dont les photons ont une énergie au moins égale à  $3,46 - 0,8 = 2,66$  eV. Or, les photons du laser Kr ( $\lambda = 647$  nm) possèdent une énergie égale à 1,92 eV qui ne peuvent donc pas promouvoir des porteurs sur le piège en question.

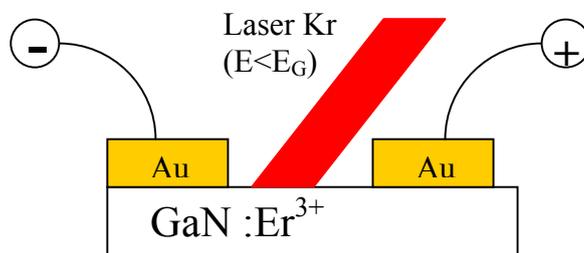
L'effet Auger présenté sur la Figure IV-21 ne peut donc pas avoir lieu entre les ions erbium excités et des porteurs piégés. Il doit donc avoir lieu avec des porteurs libres. Mais le laser Kr (1.92 eV) n'a pas une énergie suffisante pour promouvoir directement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, Pour vérifier que le laser Kr crée effectivement des porteurs libres par un mécanisme, qui reste à définir, nous avons procédé à des mesures de photo-courant.

### b) Mesures de photo-courant :

L'objectif de ce paragraphe est donc d'apporter la preuve que l'excitation de l'échantillon par un laser visible ( $E < E_G$ ) peut engendrer la création de porteurs libres. Pour cela, nous avons choisi de réaliser des expériences de photo-courant (mesure du courant traversant l'échantillon en réponse à une excitation optique). Des contacts électriques en or ont donc été déposés à la surface de cet échantillon. Nous reviendrons plus en détail sur le procédé de dépôt des contacts ainsi que sur les caractéristiques électriques des couches de GaN :Er<sup>3+</sup> au cours du chapitre V-B traitant de l'électroluminescence de ces films.

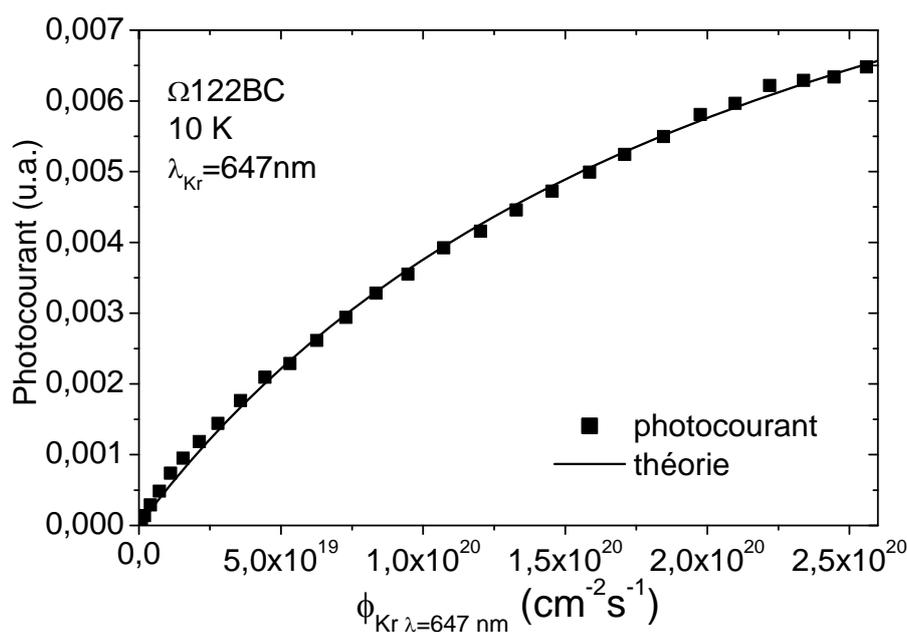
Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer cette mesure de photo-courant est représenté schématiquement sur la Figure IV-22. Le circuit comprend un générateur de

tension continue de quelques volts aux bornes duquel une résistance de quelques kilohms était associée en série avec l'échantillon. Le laser Kr était focalisé entre les deux contacts et modulé afin d'obtenir, à l'aide d'une détection synchrone, le courant parcourant le circuit par l'intermédiaire d'une mesure de la tension aux bornes de la résistance en série.



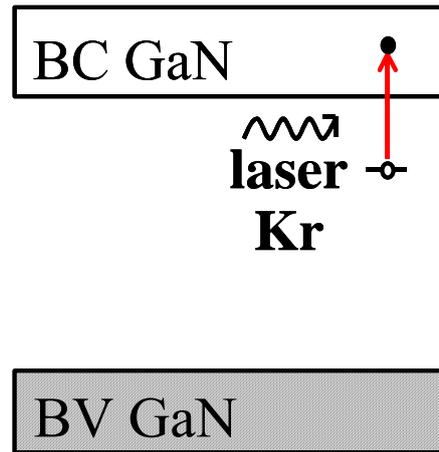
**Figure IV-22 : Schéma du dispositif utilisé pour mesurer le photo-courant généré par l'illumination de la couche par le laser Kr.**

L'utilisation de cette détection synchrone nous permet une nouvelle fois de nous affranchir du courant continu parcourant le circuit en l'absence du laser et de ne mesurer que les variations du courant résultant de l'éclairement de la couche par le laser Kr (Figure IV-23).



**Figure IV-23 : Courbe d'évolution du photo-courant traversant l'échantillon en fonction de la densité d'excitation du laser Kr ( $\lambda=647 \text{ nm}$ ).**

La Figure IV-23 montre que des porteurs libres sont effectivement créés lors de l'excitation de la couche par le seul laser Kr. Ceci veut donc dire qu'un réservoir de porteurs existe à l'intérieur de la bande interdite. La deuxième remarque que nous pouvons faire à partir de ces résultats est l'existence d'un phénomène de saturation du photo-courant pour des densités d'excitation élevées du laser Kr.



**Figure IV-24** : Schéma présentant le mécanisme de photo-ionisation entraînant l'apparition d'un photocourant lors de l'illumination de la couche par un laser d'énergie inférieure à celle de la bande interdite

L'explication la plus logique de ces résultats est la suivante (Figure IV-24): il existe un niveau métastable peuplé à l'intérieur de la bande interdite dont le laser Kr va faire varier la population en électrons par le mécanisme de photo-ionisation. Si, sur la Figure IV-24, le piège métastable est représenté comme étant de type donneur, la nature exacte de ce piège reste encore à déterminer. Quoiqu'il en soit, le mécanisme que nous présentons s'applique à un niveau métastable de type accepteur ou donneur. Dans le cas d'un niveau de type accepteur, des trous seront photo-ionisés vers la bande de valence sous l'effet du laser Kr. L'équation décrivant ce mécanisme de photo-ionisation en régime stationnaire est la suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \sigma_{PI} \cdot (N_{TM}^0 - N_{TM}^+) \cdot \phi_{CW} - r \cdot n \cdot N_{TM}^+ = \sigma_{PI} \cdot (N_{TM}^0 - n) \cdot \phi_{CW} - r \cdot n^2 = 0 \quad \text{Équation IV-48}$$

où  $n$  représente la concentration d'électrons dans la bande de conduction,  $N_{TM}^0$  et  $N_{TM}^+$ , les concentrations en pièges métastables électriquement neutres et ionisés (dont l'électron a été photo-ionisé),  $\sigma_{PI}$  la section efficace de photo-ionisation de ce piège et  $r$  le coefficient de recombinaison du porteur ionisé. La solution à cette équation est donnée ci-dessous et permet d'obtenir des valeurs simulées en accord avec les points expérimentaux (Figure IV-23).

$$n = \frac{-\sigma_{PI} \cdot \phi}{2 \cdot r} + \sqrt{\frac{\sigma_{PI}^2 \cdot \phi^2 + 4 \cdot \sigma_{PI} \cdot r \cdot N_{TM}^0 \cdot \phi}{4 \cdot r^2}} \quad \text{Équation IV-49}$$

Ce processus permet donc la libération de porteurs libres qui vont venir interagir avec les ions erbium excités par l'intermédiaire d'un effet Auger. Nous pouvons donc dorénavant comprendre que la variation de durée de vie observée sur la Figure IV-21 trouve son origine dans un effet Auger entre les ions  $Er^{3+}$  excités par le laser impulsif et les porteurs libres libérés par le laser continu Kr suite à un mécanisme de photo-ionisation de piège métastable.

Dans la gamme de flux de photons que nous avons utilisée lors des expériences à deux lasers ( $\phi_{Kr} < 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), il n'est pas nécessaire de tenir compte d'une quelconque saturation de l'effet de photo-ionisation entrevue lors de l'expérience de photo-courant (pour laquelle la densité d'excitation maximale était plus de six fois supérieure). L'équation de population des porteurs libres prend donc la forme habituelle :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dN_{TM}^+}{dt} = \sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0 \cdot \phi_{CW} - r \cdot N_{TM}^+ \cdot n = \sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0 \cdot \phi_{CW} - r \cdot n^2 = 0 \quad \text{Équation IV-50}$$

$$\text{soit } n = \sqrt{\frac{\sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0}{r}} \cdot \sqrt{\phi_{CW}} \quad \text{Équation IV-51}$$

Nous retrouvons alors un nombre de porteurs libres proportionnel à la racine carrée de la densité d'excitation du laser continu photo-ionisant le piège. La simulation des points expérimentaux de la Figure IV-21 peut donc se faire à l'aide de l'Equation IV-47 en remplaçant toutefois le coefficient d'absorption bande à bande  $\alpha$  par le produit  $\sigma_{PI} \cdot N_T^0$  reflétant la photo-ionisation du piège métastable.

Cette expérience combinant une détection électrique d'un phénomène activé optiquement nous a donc permis de mettre en évidence l'existence de pièges métastables à l'intérieur de la bande interdite du GaN dans cet échantillon. Pour essayer de déterminer leur origine (impureté, défaut intrinsèque à la couche...), nous devons obtenir d'autres informations sur ces pièges comme leur profondeur par exemple.

En effet, en supposant que le piège métastable se situe à une profondeur  $E_T$ , il est nécessaire, pour le photo-ioniser, d'utiliser des photons d'énergie au moins égale à cette valeur  $E_T$ . Lorsque l'énergie des photons incidents devient inférieure à cette valeur  $E_T$ , les porteurs libres cessent d'être créés et nous ne pourrions donc plus mesurer de photo-courant. Nous pouvons ainsi avoir une idée de la profondeur du piège.

Dans ce but, nous avons essayé de reproduire cette expérience de photo-courant avec un laser impulsionnel accordable (OPO) sur une large gamme d'énergie, mais des effets capacitifs nous empêchaient d'obtenir une résolution temporelle suffisante pour détecter la recombinaison des porteurs photo-ionisés. Nous avons alors utilisé une nouvelle expérience combinant deux sources impulsionnelles pour étudier la photo-ionisation du piège métastable par l'intermédiaire de l'effet Auger affectant la durée de vie des ions erbium en présence de porteurs libres. Avant de présenter cette expérience nous allons toutefois nous intéresser au système GaN :Eu<sup>3+</sup> grâce auquel nous pouvons obtenir de nouvelles informations sur l'effet Auger.

c) GaN :Eu<sup>3+</sup> :

Nous avons tout d'abord effectué la même expérience de photo-courant sur l'échantillon I25 en utilisant différentes sources lasers continues (488, 647, 790 et 925 nm). Toutefois, nous n'avons jamais pu mesurer de variation du courant dû à l'excitation optique de la couche. Ceci tend à montrer qu'il n'existe dans cet échantillon aucun piège métastable peuplé qu'un laser puisse vider.

Nous avons alors combiné une source impulsionnelle dont la longueur d'onde est fixée à 450 nm avec un laser Ar<sup>+</sup> continu fonctionnant à 488 nm et regardé l'évolution de l'amplitude et de la durée de vie du déclin de PL du multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> en fonction de la densité d'excitation du laser continu. Les résultats de cette mesure effectuée à deux températures (10 et 300 K) aux longueurs d'ondes caractéristiques des sites Eu<sub>1</sub> (622.6 nm) et Eu<sub>2</sub> (620.8 nm) sont présentés sur la Figure IV-25.

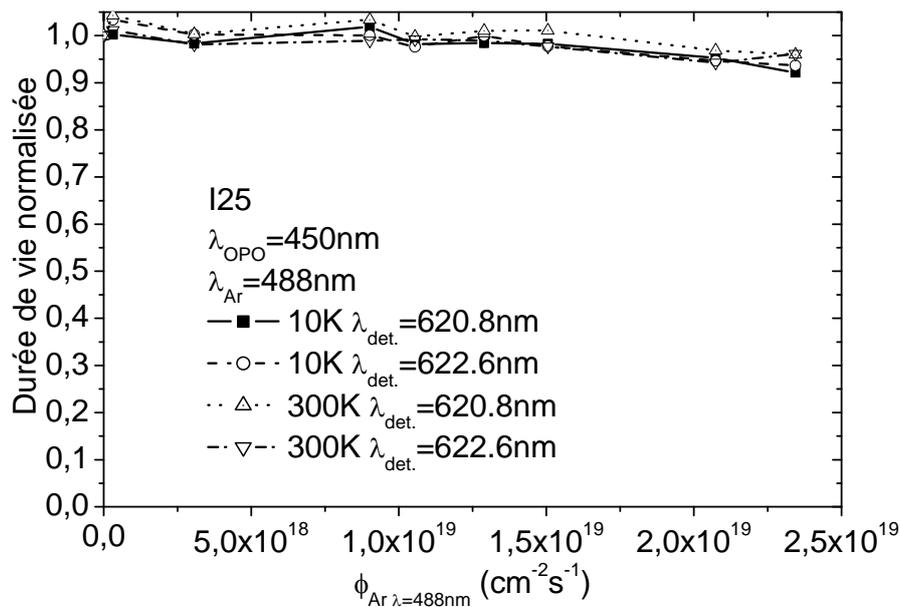


Figure IV-25 : Evolution de la durée de vie du multiplet <sup>5</sup>D<sub>0</sub> de l'euporium en fonction du flux de photons du laser Ar<sup>+</sup> d'énergie inférieure à celle de la bande interdite (488 nm).

Nous ne mesurons qu'une chute de durée de vie d'environ 5% pour des densités d'excitation aussi élevées que 2.5 x 10<sup>19</sup> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> (Figure IV-25). Cela montre l'absence d'effet Auger dans le cas d'une excitation additionnelle "en-dessous" de la bande interdite par un laser continu. Ceci veut donc dire que la probabilité d'un effet Auger entre des terres excitées et des porteurs piégés est extrêmement faible. Ces résultats sont en accord, quelle que soit la température, avec les études théoriques [Suchocki1989] et expérimentales [Priolo1998] précédemment publiées dans d'autres systèmes qui montraient que le coefficient Auger C<sub>A</sub>

était plusieurs ordres de grandeur plus faible dans le cas d'un effet Auger avec des porteurs localisés plutôt qu'avec des porteurs libres. Deux remarques montrant que de nombreux paramètres étaient normalement réunis dans notre expérience pour permettre l'observation d'un effet Auger avec des porteurs piégés permettent, en outre, d'étayer l'affirmation que l'effet Auger entre une terre rare excitée et un porteur piégé est très faible.

La première réside dans la configuration utilisée comprenant deux lasers dont les longueurs d'onde sont semblables. Ce cas est le plus favorable pour pouvoir observer un effet Auger entre un ion de terre rare et un porteur piégé car la similitude des longueurs d'onde employées nous assure que ce sont les mêmes types de pièges associés aux ions  $\text{Eu}^{3+}$  optiquement actifs qui seront peuplés par chacun de ces deux lasers. La terre rare excitée et le porteur vers lequel le transfert d'énergie a lieu sont donc proches ce qui maximise la probabilité de transfert.

La seconde remarque concerne l'énergie transférable par les ions europium vers un porteur localisé lors d'un effet Auger. Celle-ci vaut 2 eV ( $\lambda_{\text{émission}}=620$  nm), elle est donc suffisante pour promouvoir, vers une bande d'énergie permise, un porteur localisé sur le piège associé à l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . En effet, l'exciton lié sur celui-ci ne peut posséder une énergie inférieure à l'écart énergétique entre  ${}^7\text{F}_0$  et  ${}^5\text{D}_0$  soit 2.14 eV, compte tenu de la largeur de la bande interdite du GaN, sa profondeur n'excède donc pas  $3.46-2.14=1.32$  eV.

#### d) Résumé des résultats obtenus :

Lors de ces expériences, nous avons donc mis en évidence différents phénomènes se produisant lors de l'utilisation de lasers impulsif et continu. Les résultats peuvent être distingués selon l'énergie du laser continu :

##### - **Action d'un laser continu d'énergie supérieure à celle de la bande interdite :**

Dans ce cas, deux types d'effet Auger peuvent être observés. Le premier mécanisme, intervenant avant l'excitation de la terre rare, concerne l'interaction des porteurs piégés avec des porteurs libres et est mis en évidence par l'étude de la variation de l'amplitude du déclin de PL de la terre rare. La terre rare peut également, une fois excitée, voir sa luminescence éteinte par effet Auger avec des porteurs libres, comme le montre les différentes études de la durée de vie à la fois sur l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et sur l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

- **Action d'un laser continu d'énergie inférieure à celle de la bande interdite :**

Un tel laser n'a, dans le cas général, d'influence que sur le piège peuplé par le mécanisme de photo-ionisation et agit donc uniquement avant le transfert d'énergie vers la terre rare. Ce mécanisme de photo-ionisation de pièges est très dépendant de la longueur d'onde du laser. Ceci se traduit par une section efficace de photo-ionisation  $\sigma_{pi}(\lambda)$  nulle pour des énergies inférieures à la profondeur du piège. L'effet de ce type de laser est pratiquement inexistant sur la terre rare excitée en raison d'une probabilité très faible de l'effet Auger impliquant un ion de terre rare excité et un porteur piégé. Dans des cas particuliers, comme celui de l'échantillon  $\Omega 122BC$  ( $GaN :Er^{3+}$ ), des porteurs libres peuvent toutefois être créés, par photo-ionisation d'un piège peuplé métastable, et induire une chute marquée de la durée de vie de la terre rare par effet Auger.

Ces expériences à deux lasers permettent donc d'obtenir d'importantes informations concernant les mécanismes affectant l'intensité de PL des terres rares. Elles peuvent également être utilisées, comme nous le présentons dans le prochain paragraphe, pour déterminer certaines caractéristiques de l'échantillon comme la profondeur de certains pièges.

## C) Détermination de la profondeur du piège métastable :

### 1) Présentation de l'expérience :

L'expérience que nous présentons ici a pour but de déterminer la profondeur en énergie du piège métastable pouvant être photo-ionisé dans l'échantillon  $\Omega 122BC$  ( $GaN :Er^{3+}$ ). Pour mesurer cette profondeur, nous étudions l'ampleur de l'effet Auger entre la terre rare excitée par le premier laser ( $\lambda = 532$  nm) et les porteurs photo-générés par le deuxième laser ( $\lambda \in [550$  nm ; 1200 nm]). En effet, ce second laser d'énergie inférieure à la bande interdite doit permettre de photo-ioniser des porteurs piégés. Les porteurs libres ainsi

créés interagissent par effet Auger avec les terres rares excitées par le premier laser. Afin de sonder la profondeur du piège, nous utilisons donc pour le second laser une source accordable.

Nous avons, pour cette série d'expériences, utilisé deux sources impulsives : la première consiste en un laser  $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$  doublé en fréquence ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), la seconde, accordable entre 400 nm et 2.4  $\mu\text{m}$ , est fournie par un oscillateur paramétrique optique pompé par un laser  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  triplé en fréquence ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ).

Comme précédemment, nous avons placé un diaphragme métallique sur la surface de l'échantillon pour nous assurer du recouvrement spatial des points de focalisation de chaque laser. Concernant le recouvrement temporel des deux impulsions, il est contrôlé par un générateur de délais de la marque Stanford Research Systems (modèle DG535). Cet instrument nous permet de décaler temporellement les deux impulsions entre zéro et plusieurs secondes avec une résolution inférieure à la nanoseconde. La mesure précise de l'écart temporel entre les deux impulsions laser peut ensuite être vérifiée à l'aide d'une photodiode Si (dont le temps de réponse est également inférieur à la nanoseconde) reliée à un oscilloscope numérique.

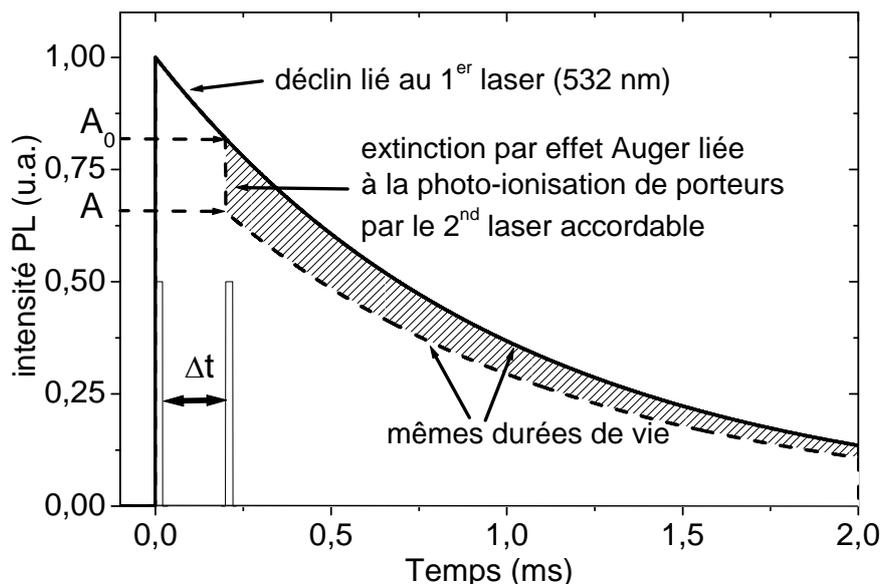
Afin de s'affranchir de tous les mécanismes de photodissociation, par le second laser, des excitons liés aux pièges couplés à la terre rare et d'étudier uniquement la photo-ionisation du piège métastable, il est judicieux de décaler temporellement les deux impulsions laser. Le laser accordable (second laser) arrivera donc en retard par rapport à l'impulsion créant la population d'ions erbium excités. En considérant le temps de transfert entre l'exciton lié et l'erbium (inférieur à la nanoseconde, voir Chapitre III-D-1-a) et la durée de vie de l'émission de l'ion erbium (environ 1 ms), nous avons choisi de décaler les deux impulsions de quelques centaines de microsecondes.

En fonction de l'énergie des photons du second laser, le nombre de porteurs libres créés va varier (Equation IV-51, où  $\sigma_{\text{PI}}$  dépend de  $\lambda$ ). La chute de durée de vie de la terre rare étant proportionnelle au produit du nombre de porteurs libres par la constante Auger  $C_A$ , cette chute va dépendre de la longueur d'onde du second laser. L'énergie seuil des photons du second laser impulsif pour laquelle la durée de vie ne sera plus affectée correspondra donc approximativement à la profondeur du piège.

Les porteurs libres que nous allons créer à l'aide de ces sources lasers impulsives présentent des taux de recombinaison très élevés, la valeur typique de la durée de vie des excitons libres dans le GaN valant une centaine de picosecondes ([Harris1995], [Smith1996],

[Korona2002]). Ainsi, quelques nanosecondes après la seconde impulsion laser qui induit la création de porteurs libres par photo-ionisation, tous les porteurs libres ainsi créés se sont recombinés. La disparition de porteurs libres s'effectue donc durant un temps très court par rapport à la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$ . Cette situation nous empêche d'étudier l'effet Auger apparaissant entre la terre rare excitée et ces porteurs libres en mesurant simplement la durée de vie de ce multiplet comme nous l'avons montré précédemment (voir IV-B-2). En effet, le changement de durée de vie par effet Auger implique la présence de porteurs libres pendant toute la durée du déclin de la terre rare. Dans l'expérience présentée ici, les porteurs libres sont créés par photo-ionisation du piège métastable uniquement durant la seconde impulsion laser. Ceci implique que l'effet Auger entre ces porteurs libres et les terres rares n'affectera pas la durée de vie du déclin de PL des terres rares, mais conduira à une chute de l'amplitude du déclin durant la seconde impulsion laser (Figure IV-26).

Pendant les 10 ns de l'impulsion du second laser, les porteurs libres créés désexcitent les terres rares par effet Auger, ceci se traduit par une chute brutale de l'amplitude du déclin du multiplet d'étude de  $A_0$  à  $A$  (Figure IV-26). A la fin de l'impulsion, le déclin reprend sa décroissance initiale (avec la durée de vie du multiplet non perturbé). Sur le déclin, va donc se produire un décrochement que nous allons mesurer et grâce auquel nous allons pouvoir quantifier l'ampleur de l'interaction entre les porteurs libres et la terre rare, c'est-à-dire obtenir une indication sur le nombre de porteurs ayant été photo-ionisés.



**Figure IV-26 : illustration schématique de la chute d'amplitude des déclin enregistrés lors de l'utilisation combinée de deux lasers impulsifs.**

La chute d'amplitude est en fait due à une diminution très importante de la durée de vie de la terre rare par effet Auger pendant l'impulsion du second laser. Cette variation de durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  de l'ion erbium est alors donnée, comme précédemment, par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{TR}} + C_A \cdot n \quad \text{Équation IV-52}$$

où  $\tau$  et  $\tau_{TR}$  sont les durées de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  de l'erbium avec et sans le second laser impulsif,  $n$  représentant le nombre de porteurs libres.

Le rapport des intensités de PL avant ( $A_0$ ) et après ( $A$ ) la deuxième impulsion laser peut se calculer à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{A_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right)}{A_0} = \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta t \cdot (1 + C_A \cdot \tau_{TR} \cdot n)}{\tau_{TR}}\right) \quad \text{Équation IV-53}$$

Puisque la valeur de  $\tau$  dépend de la densité d'excitation du second laser par l'intermédiaire du nombre de porteurs libres  $n$  (Equation IV-51), la chute d'amplitude pourra également être étudiée en fonction de la densité d'excitation du second laser impulsif. Notons que l'amplitude du déclin enregistré sans le second laser est considérée comme constante durant l'intervalle de temps  $\Delta t=10$  ns correspondant à la largeur de l'impulsion laser en raison de la valeur de la durée de vie de l'erbium ( $\sim 1$  ms).

## 2) Effet Auger simple :

Avant d'utiliser pour second laser impulsif, un laser d'énergie inférieure à celle de la bande interdite, nous avons tout d'abord voulu valider ce principe d'observation de l'effet Auger avec deux lasers impulsifs en se plaçant dans le cas le plus simple à savoir l'utilisation d'un second laser impulsif d'énergie supérieure à celle de la bande interdite (355 nm). Ce laser, décalé temporellement de 200  $\mu$ s par rapport à la première impulsion laser (532 nm), crée, par une transition bande, à bande des porteurs libres en grand nombre. Il en résulte une très forte chute de la durée de vie d'émission de la terre (Figure IV-27).

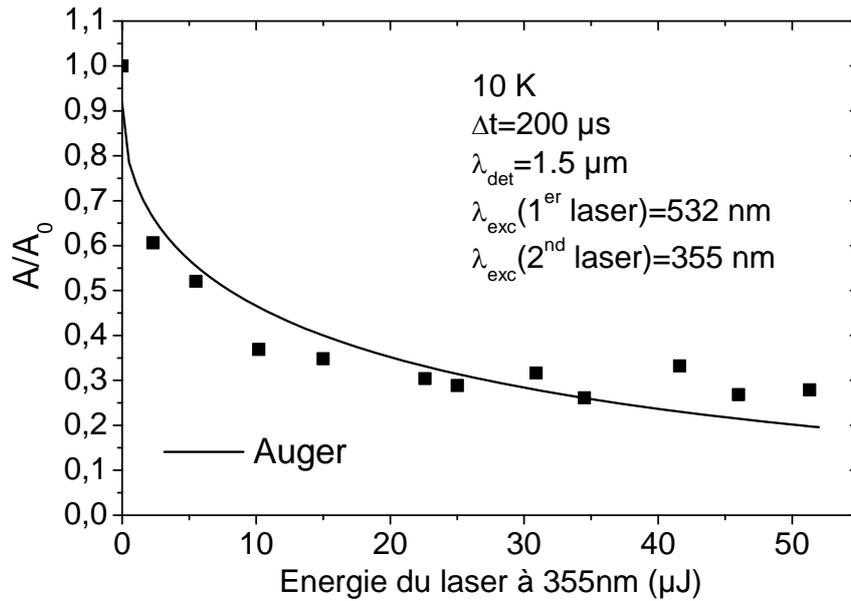


Figure IV-27 : Evolution du rapport  $A/A_0$  avec l'énergie du second laser (355 nm).

Nous observons dans ce cas de figure ( $\lambda_{2^{\text{nd}} \text{ laser}} = 355 \text{ nm}$ ) une chute très marquée puisque l'amplitude est réduite jusqu'à 30% de sa valeur initiale.

Lors de la simulation de cette chute par le mécanisme d'effet Auger, nous avons remplacé la dépendance de la durée de vie du multiplet  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (Equation IV-52) par une relation similaire à celle obtenue lors de l'utilisation du laser continu HeCd (Equation IV-47) car les équations régissant les populations de porteurs libres et d'ions de terre rare excités sont identiques dans les deux cas (Equations IV-45 et IV-46). En effet, la durée de vie des excitons libres étant de l'ordre de la centaine de picosecondes, nous pouvons considérer que le régime stationnaire est également atteint lors de l'utilisation d'une source impulsionnelle de largeur temporelle de 10 ns.

$$\frac{\tau(\phi_{355 \text{ nm}} \neq 0)}{\tau_{\text{TR}}(\phi_{355 \text{ nm}} = 0)} = \frac{1}{1 + C_A \cdot \tau_{\text{TR}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha \cdot \phi_{355 \text{ nm}}}{r}}} = \frac{1}{1 + A \cdot \sqrt{\phi_{355 \text{ nm}}}} \quad \text{Équation IV-54}$$

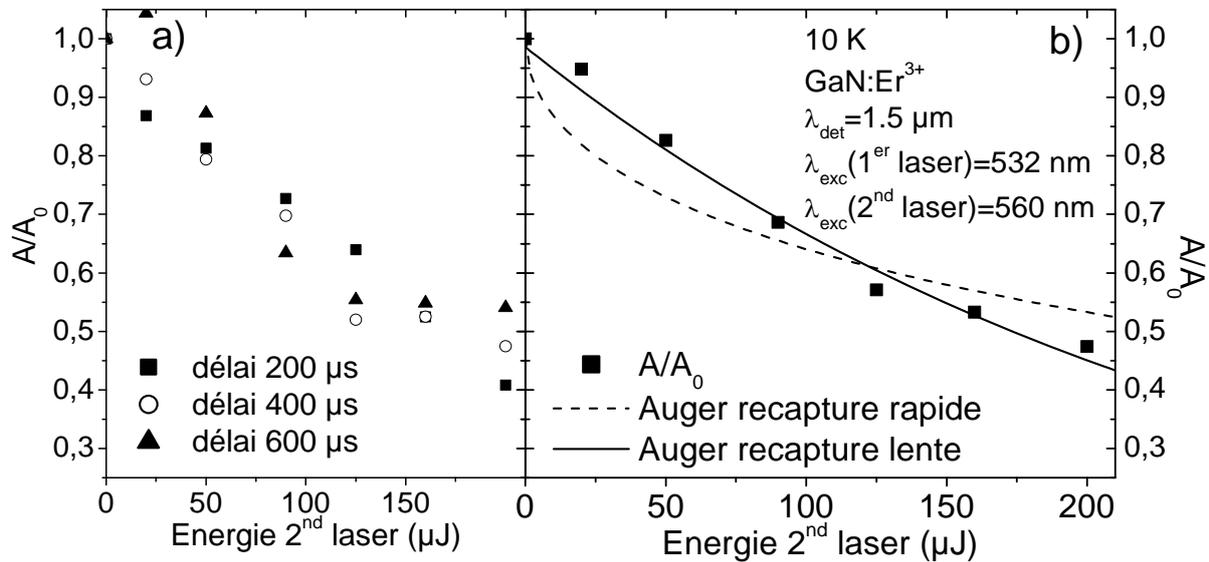
$$\text{soit } \frac{A}{A_0} = \frac{A_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right)}{A_0} = \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta t \cdot \left(1 + A \cdot \sqrt{\phi_{355 \text{ nm}}}\right)}{\tau_{\text{TR}}}\right) \quad \text{Équation IV-55}$$

Nous obtenons ainsi un accord très correct (Figure IV-27) entre la simulation et les points expérimentaux en remplaçant, dans l'Equation IV-53, la durée de vie d'émission  $\tau$  des ions erbium par la dépendance précédente durant l'existence de porteurs libres ( $\Delta t = 10 \text{ ns}$ ).

Nous allons donc maintenant présenter les résultats de l'effet Auger apparaissant entre les ions erbium excités par le laser impulsionnel à 532 nm et les porteurs libres générés par la photo-ionisation d'un piège métastable.

### 3) Effet Auger avec des porteurs libres provenant de la photo-ionisation d'un piège métastable :

Nous avons donc remplacé le laser ultraviolet à 355 nm par une source laser impulsionnelle accordable. Nous avons tout d'abord commencé l'étude en fixant la longueur d'onde du second laser à 560 nm et en changeant le délai entre les deux impulsions pour vérifier que l'effet ne dépend pas de l'instant où intervient la seconde impulsion (Figure IV-28a)).



**Figure IV-28 :** Variation, à 10 K, du rapport d'amplitude avec l'énergie de la seconde impulsion laser pour différents délais entre les deux impulsions.

Cette figure montre qu'il n'y a pas de différence notable dans l'évolution du rapport d'amplitude à mesure que l'énergie du second laser ( $\lambda=560$  nm) augmente pour des délais entre les deux impulsions allant jusqu'à 600  $\mu$ s.

La Figure IV-28b) présente la moyenne de ces trois courbes ainsi que le meilleur ajustement obtenu en tenant compte d'un taux de recapture  $r$  des porteurs photo-ionisés par le piège métastable très élevé. Dans ce cas, le nombre de porteurs libérés par la photo-ionisation peut être calculé grâce à l'équation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0 \cdot \phi_{2nd\ laser} - r \cdot n^2 = 0 \quad \text{Équation IV-56}$$

$$\text{soit } n = \sqrt{\frac{\sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0}{r}} \cdot \sqrt{\phi_{2nd \text{ laser}}} \quad \text{Équation IV-57}$$

Il faut alors remplacer, dans l'Equation IV-53, la durée de vie  $\tau$  par l'expression suivante :

$$\frac{\tau(\phi_{2nd \text{ laser}} \neq 0)}{\tau_{TR}(\phi_{2nd \text{ laser}} = 0)} = \frac{1}{1 + C_A \cdot \tau_{TR} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0 \cdot \phi_{2nd \text{ laser}}}{r}}} = \frac{1}{1 + A \cdot \sqrt{\phi_{2nd \text{ laser}}}} \quad \text{Équation IV-58}$$

L'accord entre les points expérimentaux et la simulation de la chute d'amplitude réalisée avec cette relation n'est guère satisfaisant (Figure IV-28b)). Une explication possible pourrait être que la durée de vie des porteurs libres générés par photo-ionisation soit intrinsèquement liée au taux de recapture vers le piège métastable. Dans le cas de la création de porteurs libres suite à une excitation bande à bande (Figure IV-27), leur recombinaison s'effectue dans une gamme de temps de l'ordre de la centaine de picosecondes. Le régime stationnaire est alors atteint à la fin de l'impulsion du second laser (10 ns) et la population de porteurs libres est proportionnelle à la racine carrée du flux de photons (Equation IV-54). Au contraire, il est possible que le taux de recapture  $r$  des porteurs photo-ionisés par le piège métastable soit plus faible. Il s'agirait alors d'une recapture lente. Le régime stationnaire ne pourrait donc plus s'appliquer. Dans un cas extrême, nous pouvons même envisager que la recapture sur le piège métastable soit si longue (à l'échelle de la nanoseconde) qu'elle n'ait pratiquement pas lieu pendant la durée de l'impulsion du second laser, le second terme du membre de droite de l'Equation IV-56 peut donc être négligé. Nous obtenons alors une variation linéaire du nombre de porteurs libres avec l'énergie du second laser impulsionnel.

$$n = \sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0 \cdot \Delta t \cdot \phi_{2nd \text{ laser}} \quad \text{Équation IV-59}$$

Cette évolution du nombre de porteurs libres photo-ionisés nous permet d'envisager l'évolution suivante de la durée de vie de la terre rare en fonction de l'énergie de la seconde source impulsionnelle :

$$\frac{\tau(\phi_{2nd \text{ laser}} \neq 0)}{\tau_0(\phi_{2nd \text{ laser}} = 0)} = \frac{1}{1 + C_A \cdot \tau_{TR} \cdot \sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0 \cdot \Delta t \cdot \phi_{2nd \text{ laser}}} = \frac{1}{1 + A \cdot \phi_{2nd \text{ laser}}} \quad \text{Équation IV-60}$$

avec  $A = C_A \cdot \tau_{TR} \cdot \sigma_{PI} \cdot N_{TM}^0 \cdot \Delta t$ .

$$\text{soit } \frac{A}{A_0} = \frac{A_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right)}{A_0} = \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta t \cdot (1 + A \cdot \phi_{2^{\text{nd}} \text{ laser}})}{\tau_{\text{TR}}}\right) \quad \text{Équation IV-61}$$

L'utilisation de cette relation permet de simuler la chute d'amplitude du déclin lors de l'illumination de l'échantillon avec la deuxième source impulsionnelle avec un bien meilleur accord (Figure IV-28b)).

Nous pouvons donc considérer que cette explication est satisfaisante et l'utiliser pour déterminer la profondeur du piège métastable. En effet, comme nous l'avons dit auparavant, l'ampleur de l'effet Auger entre les porteurs photo-ionisés et les terres rares excitées est proportionnelle au nombre de porteurs libres. En se basant sur l'Equation IV-59, nous voyons donc qu'à densité d'excitation du second laser constante, ce nombre de porteurs libres est directement proportionnel à la section efficace de photo-ionisation du piège. En changeant la longueur d'onde du second laser tout en gardant son flux de photons fixe, nous pouvons alors obtenir la variation de la section efficace de photo-ionisation du piège métastable (Figure IV-29).

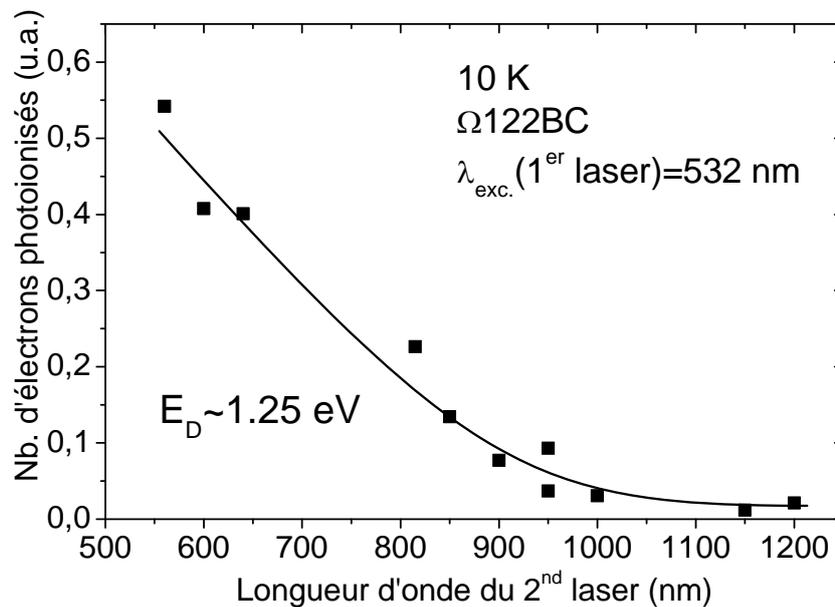


Figure IV-29 : Evolution, à 10 K, du nombre de porteurs photo-ionisés à partir du piège métastable en fonction de la longueur d'onde du laser.

Nous pouvons observer que l'effet Auger entre des porteurs libres et la terre rare disparaît pour des longueurs d'onde voisines de 1 μm (1.25 eV). Ceci signifie que pour des longueurs d'onde supérieures à 1 μm, aucun porteur ne peut être photo-ionisé. Autrement dit, le second laser impulsionnel n'a plus suffisamment d'énergie pour promouvoir un porteur piégé du niveau métastable vers une bande d'énergie permise (bande de conduction ou bande

de valence). Cette énergie de 1.25 eV correspond donc approximativement à la profondeur de ce piège.

L'évolution du nombre de porteurs photo-ionisés de la Figure IV-29 est proportionnelle à celle de la section efficace de photo-ionisation du piège. Différents auteurs ([Lucovski1965], [Langer1974], [Inkson1981], [Gregorkiewicz2000]) ont modélisé cette section efficace de photo-ionisation par la relation suivante:

$$\sigma_{PI}(E) \propto \frac{(E - E_D)^{3/2}}{E^{3+2\gamma}} \quad \text{Équation IV-62}$$

où E est l'énergie du laser photo-ionisant,  $E_D$  la profondeur du piège et  $\gamma$  un paramètre dépendant de la forme particulière du potentiel liant le porteur sur le piège ( $0 < \gamma < 1$ ). L'ajustement de la courbe de photo-ionisation avec cette expression permet d'obtenir une profondeur de  $\sim 1.25$  eV. Cependant, la précision sur la valeur du paramètre  $\gamma$  est faible, l'accord entre l'ajustement et les points expérimentaux n'étant pas sensible à la valeur de cette variable.

## D) Détermination du temps de transfert vers les ions de terre rare :

Ce type d'expériences combinant deux sources lasers impulsionnelles peut également fournir des informations fondamentales sur les mécanismes d'excitation des ions de terre rare dans le GaN.

Dans cette deuxième expérience, le délai entre les deux impulsions laser n'est plus fixe, mais est réduit progressivement jusqu'à 10 ns (soit la largeur temporelle de la première impulsion). L'objectif est de déterminer l'intervalle de temps entre l'excitation bande à bande et le moment où le transfert d'énergie vers la terre rare a lieu. Pour cela, nous étudions l'extinction de la luminescence de la terre rare en fonction de l'intervalle de temps séparant les deux impulsions laser.

Comme précédemment, le premier laser, d'énergie inférieure à celle de la bande interdite, va exciter la terre rare suivant les étapes de promotion d'un électron sur un piège, de création d'un exciton lié, puis de transfert d'énergie. La fonction du second laser arrivant en retard sur l'échantillon, dont la longueur d'onde est fixée à 355 nm ( $E > E_G$ ), est de générer un grand nombre de porteurs libres. En fonction du décalage temporel entre ces deux impulsions,

les porteurs libres créés par cette seconde impulsion vont pouvoir interagir, soit avec les excitons liés sur un niveau piège résultant de l'excitation de l'échantillon par le premier laser (c'est-à-dire avant le transfert d'énergie vers la terre rare), soit avec les ions de terre rare excités (c'est-à-dire après le transfert d'énergie).

Les constantes Auger de ces deux interactions étant différentes (Chapitre II-B-2-a), l'extinction de la PL de la terre rare en fonction de la densité d'excitation du second laser pour différents délais devrait présenter une discontinuité au moment où l'excitation de la terre rare s'opère.

Cette discontinuité n'a pu être observée pour des délais compris entre 10 ns et 1  $\mu$ s. Le transfert d'énergie entre l'exciton lié et la terre rare a donc vraisemblablement lieu pour des temps plus courts que 10 ns. Ceci est cohérent avec l'absence de temps de montée de la PL observée pour cette même gamme de temps (Chapitre III-E-1-a).

Pour déterminer la valeur exacte de ce temps de transfert, il serait donc nécessaire de combiner deux sources impulsionnelles plus brèves (picosecondes voire femtosecondes).

## E) Conclusion et bilan :

Ces expériences combinant deux lasers (soit deux lasers continus soit un laser continu et un laser impulsionnel) offrent une multitude de configurations (variation de la longueur d'onde ou de la densité d'excitation de chaque laser) qui nous ont permis de mettre en évidence différents mécanismes d'extinction de la luminescence des terres rares.

Le premier de ces mécanismes est la photo-ionisation de porteurs piégés. Par ce processus, un laser va dépeupler un piège en permettant le passage d'un porteur localisé sur un piège vers les états permis de la bande de conduction ou de valence. Ce mécanisme bloque donc le chemin d'excitation de la luminescence de la terre rare **avant l'excitation** de cette dernière. Ces expériences à deux lasers nous ont permis d'obtenir des informations sur la section efficace de photo-ionisation  $\sigma_{PI}(\lambda)$  et plus précisément sur la dépendance de  $\sigma_{PI}(\lambda)$  avec la longueur d'onde. Nous avons ici utilisé le fait que l'énergie des photons du laser responsable de la photo-ionisation doit être supérieure à la profondeur du piège subissant la photo-ionisation. Ainsi, la valeur de la section efficace de photo-ionisation d'un piège augmente de façon importante pour des énergies supérieures à la profondeur du piège. Plus généralement la mise en évidence expérimentale de ce mécanisme de photo-ionisation en lien

étroit avec la luminescence de la terre rare montre clairement le bien-fondé du modèle d'excitation de la terre rare *via* des excitons piégés.

Le deuxième mécanisme prépondérant dans les expériences que nous avons décrites est l'effet Auger. Par ce processus, deux porteurs vont interagir et l'un va transférer son énergie au second. Deux variantes de ce mécanisme peuvent entraîner une chute de la luminescence de la terre rare. La première possibilité est l'interaction entre un porteur libre et un exciton piégé. Dans ce cas, l'exciton va se désexciter en transférant son énergie à un porteur libre. Ceci entraîne, de nouveau, un arrêt du processus d'excitation de la luminescence de la terre rare et donc une chute d'intensité de PL. La deuxième possibilité est l'effet Auger entre un porteur libre et la terre rare excitée. L'extinction intervient alors **après l'excitation** de la terre rare et a pour effet de réduire la durée de vie du multiplet émetteur de l'ion de terre rare. Nous avons en outre montré la très faible probabilité des effets Auger entre la terre rare et un porteur piégé.

La compréhension de ces deux mécanismes d'extinction de la luminescence est fondamentale pour l'obtention de dispositifs électroluminescents efficaces, mais aussi de lasers à base de GaN :TR<sup>3+</sup>. En effet, lors de l'excitation électrique de ce type de système, une grande population de porteurs dans la bande de conduction est créée. Le nombre de terres rares excitées peut alors être réduit par effet Auger entre des excitons piégés ou des terres rares excitées et les porteurs libres. Dans le cas d'un fonctionnement laser (que le matériau soit pompé optiquement par une transition bande à bande ou électriquement), l'effet Auger est de nouveau possible rendant alors plus difficile l'inversion de population. De plus, une fois l'effet laser obtenu, la grande densité de photons présents dans la cavité peut également induire des processus de photo-ionisation de pièges et ainsi réduire le nombre d'ions excités.

Ces expériences à deux lasers sont également intéressantes dans le but de caractériser les différents niveaux pièges présents dans la bande interdite. Ainsi, nous avons pu déterminer la profondeur de certains pièges à la fois ceux impliqués dans le transfert d'énergie vers la terre rare (comprise entre 1.54 et 1.89 eV dans le cas d'une excitation par un laser d'énergie 1.94 eV), mais aussi de certains pièges métastables a priori décorrélés de la terre rare ( $E_D \sim 1.25$  eV dans l'échantillon  $\Omega 122BC$ ). L'existence de ce piège métastable peut induire un effet Auger parasite lors de l'étude du phénomène de photo-ionisation.

---

Chapitre V :  
Electroluminescence du GaN :Er<sup>3+</sup>

---

<b>A) Excitation électrique de la luminescence :</b>	<b>215</b>
1) Historique de l'électroluminescence :	215
2) Mécanismes impliqués dans l'électroluminescence :	217
a) Origine des porteurs :	218
b) Accélération des électrons :	219
c) Mécanismes d'excitation de la luminescence :	220
<b>B) Caractéristiques de l'échantillon N402 :</b>	<b>221</b>
1) Caractéristiques structurales et dopage de l'échantillon N402 :	221
2) Caractéristiques électriques :	223
a) Dépôt de contacts :	223
b) Caractéristique courant-tension :	223
<b>C) Electroluminescence à 1.5 µm :</b>	<b>226</b>
1) Evolution de l'électroluminescence avec la température :	226
2) Comparaison des spectres obtenus par électroluminescence et photoluminescence :	227
<b>D) Electroluminescence dans le visible :</b>	<b>229</b>
1) Emissions visibles :	229
2) Emission depuis les multiplets <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> et <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> de l'ion Er <sup>3+</sup> :	231
a) Etude à tension de polarisation ou à courant constant :	231
b) Etude en fonction de la tension de polarisation et du courant :	232
c) Comparaison avec l'excitation optique de la luminescence :	234
3) Extinction thermique de la luminescence :	235
<b>E) Combinaison de deux types d'excitation (électrique et optique) :</b>	<b>237</b>
1) Présentation de l'expérience :	237
2) Enregistrement des signaux :	237
3) Effets du flux de photons incidents et de la tension de polarisation sur l'amplification du signal d'EL :	239
<b>F) Conclusion et bilan :</b>	<b>240</b>

## A) Excitation électrique de la luminescence :

### 1) Historique de l'électroluminescence :

L'électroluminescence (EL) est un procédé non thermique d'émission de lumière qui résulte de l'application d'un champ électrique sur un matériau. Si les premières observations du phénomène d'électroluminescence eurent lieu dans le carbure de silicium (SiC) au tout début du XX<sup>e</sup> siècle ([Round1907], [Lossev1928]), Destriau est souvent cité comme le pionnier du domaine de l'EL pour ses travaux de 1936 sur le système ZnS : Cu [Destriau1936].

Il existe deux types de dispositifs électroluminescents. Le premier se base sur les jonctions p-n polarisées dans le sens direct. En effet, les électrons majoritaires dans le semi-conducteur de type n sont alors injectés vers la région de type p et inversement pour les trous majoritaires dans la région de type p. Ces différents porteurs vont ensuite se recombiner entre eux de façon radiative. Cette structure est appelée diode électroluminescente (DEL). L'utilisation de différents alliages de semi-conducteurs III-V ( $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ,  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  ou encore  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ) permet de couvrir l'ensemble du domaine visible.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la deuxième catégorie de dispositifs électroluminescents pour laquelle l'émission lumineuse est produite par différents processus de transfert d'énergie qui impliquent des porteurs "chauds", c'est-à-dire accélérés jusqu'à des énergies de plusieurs électronvolts par un champ électrique de l'ordre de  $10^8 \text{ V.m}^{-1}$ , et des centres luminescents (des ions de terre rare ou des éléments de transition). Les matériaux utilisés pour l'électroluminescence peuvent être de nature organique ou inorganique. Dans ce chapitre, nous restreindrons nos discussions aux composés inorganiques.

Les premiers luminophores fondés sur le principe de l'électroluminescence se présentaient sous forme de poudres et pouvaient émettre un rayonnement lors de l'application d'une tension continue ou alternative. Cependant, des problèmes liés à la durée de vie et au rendement de tels dispositifs ont freiné leur développement. De nos jours, de tels systèmes servent parfois au rétro-éclairage des écrans à cristaux liquides. L'apparition, dans les années 60, de techniques de dépositions en couches minces entraîna le développement des dispositifs électroluminescents basés sur cette technologie notamment pour des applications liées à l'affichage. L'intérêt pour ce type de dispositifs prit de l'ampleur suite à l'introduction de couches diélectriques ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) de chaque côté du luminophore de ZnS :Mn [Russ1967]. Ceci

permet d'obtenir une intensité lumineuse élevée et un allongement significatif du temps de fonctionnement (10000 heures) [Inoguchi1974].

L'avènement des écrans multicolores basés sur cette technologie n'a cependant eu lieu que dans le milieu des années 80, quand un phosphore bleu (SrS :Ce) fut mis au point [Barrow1984]. Aujourd'hui, de nombreux luminophores à base de semi-conducteurs II-VI dopés par des ions de terre rare ou par des éléments de transition sont utilisés pour réaliser des écrans électroluminescents. Le système ZnS :Mn est un phosphore jaune qui permet d'obtenir les couleurs rouge et verte quand il est filtré. Pour obtenir la couleur rouge, des luminophores à base de CaS :Eu peuvent également être utilisés. La couleur verte est aussi obtenue, par exemple, avec du ZnS :Tb ou du SrS :Ce. Le codopage du SrS ou du CaS par les ions europium et cérium permet de réaliser des phosphores émettant de la lumière "blanche" ([Rack1998], [Ono1995]). Progressivement, ce type d'écrans, fabriqués notamment par Planar Systems et Sharp, prend une part de plus en plus importante dans le marché des écrans plats. En 2007, une société canadienne, iFire, a ainsi lancé la production d'écrans plats de 37".

La majorité des recherches sur l'électroluminescence inorganique s'est donc appuyée sur les semi-conducteurs de type II-VI. Pourtant, depuis les années 80, l'électroluminescence des semi-conducteurs III-V et Si dopés par des ions de terre rare a également été étudiée. Les premiers travaux, à base de jonction pn, furent réalisés par Ennen *et al.* sur des échantillons de Si :Er [Ennen1985], et InP :Yb [Haydl1985]. L'attrait déjà mentionné de l'émission à 1.5  $\mu\text{m}$  pour les télécommunications a ensuite conduit de nombreuses équipes à étudier l'électroluminescence à 1.5  $\mu\text{m}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> dans différentes matrices III-V telles que GaAs ([Rolland1988], [Chang1994]), InP ([Isshiki1991], [Kimura1994]), ou encore GaP [Wang1994b]. Ces dernières années, les recherches se sont préférentiellement portées sur le Si ([Lombardo1995], [Palm1996], [Franzo1994]), la silice enrichie en silicium ([Pacifici2003], [Sun2005]) et le GaN ([Garter2002], [Torvik1996]), les travaux de ce dernier groupe sont, à notre connaissance, les seuls ayant permis l'électroluminescence d'ions Er<sup>3+</sup> implantés dans le GaN).

Cependant, le GaN présente surtout un intérêt pour les émissions dans le visible du fait de la largeur de sa bande interdite. Ainsi, l'électroluminescence des ions de terre rare a été observée à différentes longueurs d'onde visibles : autour de 475 nm avec l'ion Tm<sup>3+</sup> ([Steckl1999], [Kim2003], [Lee2003]), autour de 550 nm avec l'ion Er<sup>3+</sup> ([Garter1999], [Heikenfeld2000]) ainsi que dans le rouge grâce aux ions Pr<sup>3+</sup> [Birkhahn1999b] et Eu<sup>3+</sup> ([Heikenfeld1999], [Kim2004], [Munasinghe2006]). Ces différents dispositifs ont pu être épitaxiés sur des substrats de silicium ou de saphir et possédaient des contacts Schottky en

aluminium ou en ITO (oxyde d'indium-étain). La combinaison de ces différents ions sur un même substrat de GaN pourrait permettre la réalisation d'écrans multicolores ([Steckl2001b], [Steckl2002a]). Des premiers résultats d'intégration de plusieurs ions ont déjà été présentés par l'équipe du Pr. Steckl ([Lee2002d], [Wang2003]).

## 2) Mécanismes impliqués dans l'électroluminescence :

De nombreux articles traitent de l'électroluminescence d'impuretés de terre rare ou d'éléments de transitions dans différents types de semi-conducteurs. Ces recherches ont été majoritairement réalisées sur des diodes de type Schottky associant un métal et un semi-conducteur dopé ou sur des structures MISIM comprenant un substrat en verre sur lequel sont déposées successivement des couches conductrice (électrode), isolante, luminescente (phosphore), isolante et enfin conductrice. La plupart de ces publications se focalisent sur les problèmes technologiques rencontrés dans la fabrication des dispositifs électroluminescents appliqués à l'affichage basés sur le deuxième type de structure (MISIM) [Ono1995].

Pour la réalisation de ces écrans, des exigences spécifiques doivent être satisfaites par les différents films. Le substrat doit posséder une bonne résistivité électrique et évidemment présenter, tout comme l'électrode de la face avant et la matrice dopée, une transmission élevée dans le visible (ou le domaine de longueur d'onde visé par l'application) afin que l'émission des impuretés dopantes ne soit pas directement réabsorbée. Il est également nécessaire que les couches isolantes possèdent une tension de claquage et une constante diélectrique élevées. Elles doivent, de plus, empêcher la migration des ions métalliques vers le phosphore. La matrice doit également supporter des champs électriques élevés ( $10^8 \text{V.m}^{-1}$ ). Les ions dopants (éléments de transition ou terres rares), quant à eux, doivent être susceptibles d'émettre dans le visible et présenter de grandes sections efficaces d'excitation par impact. Dans ce chapitre, nous n'aborderons pas ces différents problèmes qui ont fait l'objet d'un ouvrage très complet par Ono [Ono1995], mais nous nous attacherons plutôt à décrire les mécanismes permettant l'émission lumineuse à partir d'une excitation électrique.

Hormis ces considérations technologiques, le fonctionnement de tous ces dispositifs est identique. La compréhension des phénomènes physiques apparaissant lors de l'électroluminescence peut ainsi être résumée en trois questions. D'où proviennent les électrons ? Comment sont-ils accélérés ? Comment s'opère l'excitation de l'impureté luminescente ?

## a) Origine des porteurs :

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la présence de porteurs dans la bande de conduction du phosphore. Le premier est l'émission thermoélectronique (Figure V-1a)). Par ce mécanisme activé thermiquement, des électrons vont pouvoir surmonter l'obstacle que constitue la barrière de potentiel  $E_B = e\phi_m - e\chi$  (où  $e\phi_m$  et  $e\chi$  représentent, respectivement, le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur) à l'interface métal/semi-conducteur.

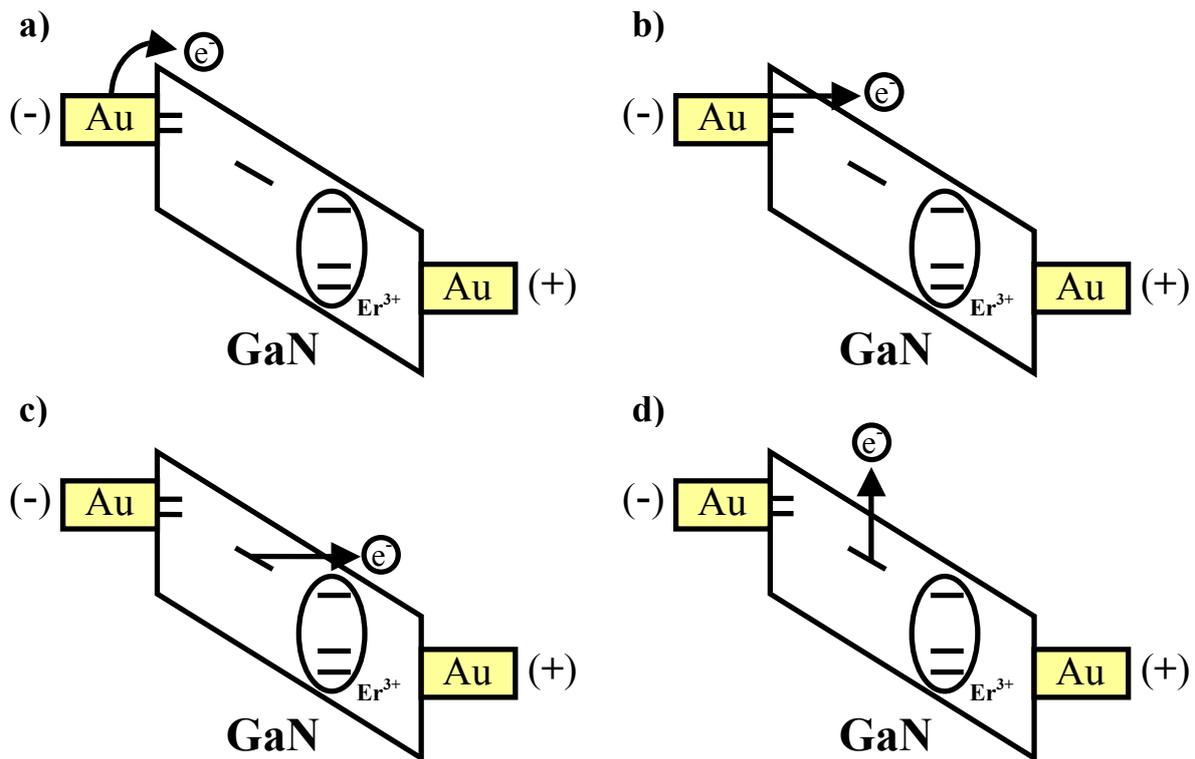


Figure V-1 : Processus de création de porteurs libres. a) émission thermoélectronique, b) effet tunnel à partir d'états d'interface, c) effet tunnel à partir de pièges peu profonds, d) thermalisation de pièges.

Le deuxième mécanisme est la libération de porteurs piégés sur des états d'interface par effet tunnel (Figure V-1b)). L'origine de ces niveaux s'explique par la rupture, à l'interface entre les deux matériaux, de la périodicité du réseau en raison de leur différence de maille ainsi que la présence d'atomes étrangers (oxygène par exemple). Si ces états sont situés à l'intérieur de la bande interdite, ils vont alors capturer des porteurs libres. Ces porteurs peuvent ensuite être libérés par effet tunnel de type Fowler-Nordheim (Figure V-1b)).

Des porteurs piégés sur des niveaux d'énergie peu profonds liés à des défauts (dislocation, lacune...) ou à des impuretés peuvent également être libérés par un effet tunnel de type Frenkel-Poole (Figure V-1c)) ou par thermalisation (Figure V-1d)).

## b) Accélération des électrons :

Une fois les porteurs injectés dans la bande de conduction du luminophore, ils vont se trouver accélérés par le champ électrique. Dans le modèle le plus simple, si nous supposons un parcours de type balistique, c'est-à-dire si nous faisons l'hypothèse d'une diffusion inexistante des électrons par les phonons et les impuretés, l'énergie acquise par les électrons est proportionnelle à la distance parcourue. La trajectoire de l'électron est alors horizontale sur le diagramme de bande : le porteur devient "chaud". Ainsi, si le champ électrique est de l'ordre de  $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ , l'électron possède une énergie de 3 eV après avoir parcouru 30 nm. Cette vision est bien évidemment simpliste car l'électron diffuse sur des impuretés et sur les phonons, mais aussi en raison des mécanismes d'excitation de la luminescence de l'ion de terre rare. Tous ces processus rendent le calcul de la distribution en énergie des porteurs chauds très délicat.

Les recherches sur le sulfure de zinc ont permis l'émergence de différentes théories permettant le calcul de cette distribution en énergie des porteurs chauds. Une première distribution en énergie fut proposée par Baraff [Baraff1964]. Celle-ci a l'avantage de pouvoir être calculée analytiquement :

$$f(E) = E^{-a+0.5} \cdot \exp(-b \cdot E) \quad \text{Équation V-1}$$

$$\text{avec } a = (E_0 - e \cdot \varepsilon \cdot \lambda) \cdot (2 \cdot E_0 + e \cdot \varepsilon \cdot \lambda)^{-1}$$

$$\text{et } b^{-1} = \frac{2}{3} \cdot e \cdot \varepsilon \cdot \lambda + \frac{2}{3} \cdot \frac{(e \cdot \varepsilon \cdot \lambda)^2}{E_0}$$

où  $\varepsilon$  est le champ électrique,  $\lambda$  le libre parcours moyen de l'électron et  $E_0$  un paramètre relatif aux pertes par diffusion.

Une deuxième distribution basée sur le "lucky drift model" [Bringuiet1991] a également été appliquée au cas du ZnS :Mn. Plus récemment, des simulations de type Monte-Carlo ont été largement utilisées pour prédire la distribution en énergie des porteurs chauds [Bhattacharyya1993]. Dans le nitrure de gallium ([Kolnik1997], [Steckl2001a]), le même type de simulations a ainsi permis de déterminer que l'énergie moyenne des porteurs était d'environ 2.6 eV pour un champ électrique de  $2 \times 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$  (Figure V-2)

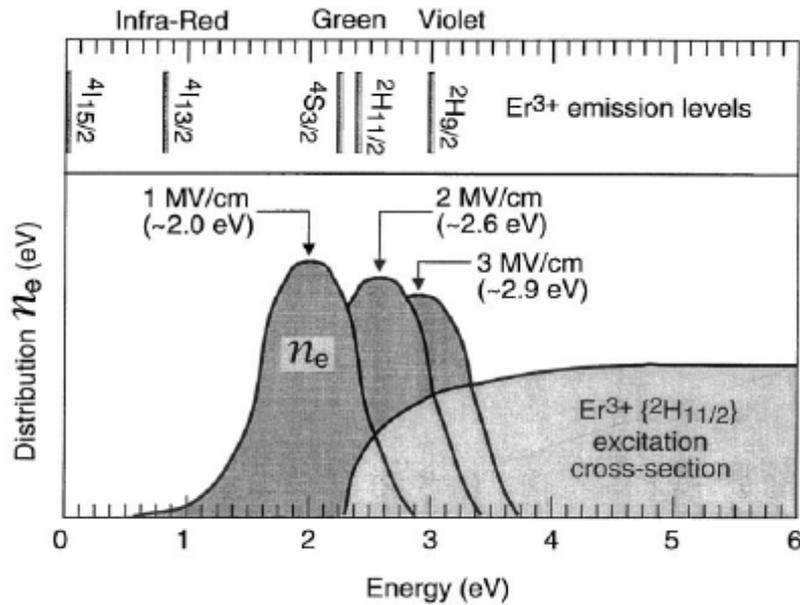


Figure V-2 : Simulation Monte-Carlo de la distribution en énergie des porteurs chauds pour différentes valeurs du champ électrique (tiré de [Steckl2001]).

### c) Mécanismes d'excitation de la luminescence :

Lorsque les électrons ont, sous l'effet du champ électrique, acquis une énergie suffisante, ils peuvent exciter la luminescence de la terre rare de différentes manières [Boyn1988].

- La première consiste à exciter (ou ioniser) par impact une impureté non luminescente qui va ensuite transférer son énergie vers la terre rare.
- La création de paires électron-trou dans le cas d'une ionisation par impact des atomes du réseau cristallin peut être un deuxième moyen d'excitation de la terre rare. Une fois les porteurs créés, ils sont capturés par des niveaux pièges à l'intérieur de la bande interdite, puis se recombinent en transférant leur énergie vers la terre rare.
- L'ionisation par impact direct de la terre rare est également possible. L'électron arraché à la terre rare peut être attiré par le potentiel attractif lié à la charge supplémentaire de la terre rare ionisée. L'électron peut alors se "recombinaison" avec la terre rare la portant dans le même temps dans un état excité. Toutefois, ce processus est très peu probable car, sous l'effet du champ électrique, l'électron de la couche 4f ionisé va se trouver physiquement séparé du centre luminescent.

• Enfin, le mécanisme qui semble être le plus fréquemment rencontré est l'excitation (et non plus l'ionisation) par impact direct sur la terre rare. La dépendance de l'électroluminescence avec la tension appliquée est, dans ce cas, donnée par ([Alfrey1955], [Piper1955a] et [Piper1955b]) :

$$I_{EL}(V) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-b}{\sqrt{V}}\right) \quad \text{Equation V-2}$$

où  $I_0$  et  $b$  sont des constantes.

Plusieurs auteurs ([Krupka1972], [Jiang1994], [Alshawa1994]) ont essayé de quantifier plus précisément le taux d'excitation par impact défini par :

$$I_{EL} = \eta_q \cdot n \cdot N \cdot \int_0^{\infty} f(E, \varepsilon) \cdot v(E) \cdot \sigma(E, E_{\Gamma}) \, dE \quad \text{Équation V-3}$$

où, comme précédemment,  $E$  est l'énergie des porteurs,  $\varepsilon$  le champ électrique,  $\eta_q$  le rendement quantique,  $n$  la densité d'électrons chauds,  $N$  la concentration en ions de terre rare,  $f(E, \varepsilon)$  la distribution en énergie des porteurs chauds,  $v(E)$  la vitesse des électrons et  $\sigma(E, \varepsilon)$  la section efficace d'excitation par impact de la terre rare sur le multiplet d'énergie  $E_{\Gamma}$ . Une expression analytique de cette section efficace d'excitation par impact a été proposée ([Allen1986], [Yu1988]) :

$$\sigma(E, E_{\Gamma}) = \frac{18 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot e^2 \cdot h^2 \cdot c^3}{n_r \cdot (n_r^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{E \cdot E_{\Gamma}^3} \cdot \ln \left[ \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E - E_{\Gamma}}}{\sqrt{E} - \sqrt{E - E_{\Gamma}}} \right] \cdot \frac{g_{\Gamma}}{g_0} \cdot A_{\Gamma} \quad \text{Équation V-4}$$

où  $m$  est la masse de l'électron,  $e$  sa charge,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière,  $n_r$  l'indice de réfraction du matériau,  $g_0$  et  $g_{\Gamma}$  sont les dégénérescences respectives du multiplet fondamental et d'énergie  $E_{\Gamma}$ , et enfin  $A_{\Gamma}$  est la probabilité de transition entre ces deux multiplets. Cette méthode nécessite toutefois de connaître notamment la distribution en énergie des porteurs chauds, la concentration en ions de terre rare ainsi que le champ électrique.

En s'appuyant sur les informations présentées au cours de ces derniers paragraphes, nous allons maintenant étudier les mécanismes de l'électroluminescence dans le cas du GaN dopé  $\text{Er}^{3+}$ . Notre étude est basée sur l'échantillon N402 dont le dopage par l'ion erbium a été effectué *in situ*. Ses caractéristiques sont décrites dans le prochain paragraphe.

## B) Caractéristiques de l'échantillon N402 :

### 1) Caractéristiques structurales et dopage de l'échantillon N402 :

La croissance de cet échantillon N402 a été réalisée par H.M. Ng au Bell Laboratories (Lucent Technologies, Murray Hill, New Jersey) grâce à la technique d'épitaxie par jets

moléculaires. Avant le dépôt de 800 nm de GaN :Er<sup>3+</sup>, des couches d'AlN (couche tampon, 25 nm d'épaisseur) et de GaN :Si (400 nm) ont été épitaxiées sur un substrat de saphir orienté <0001> (Figure V-3a)).

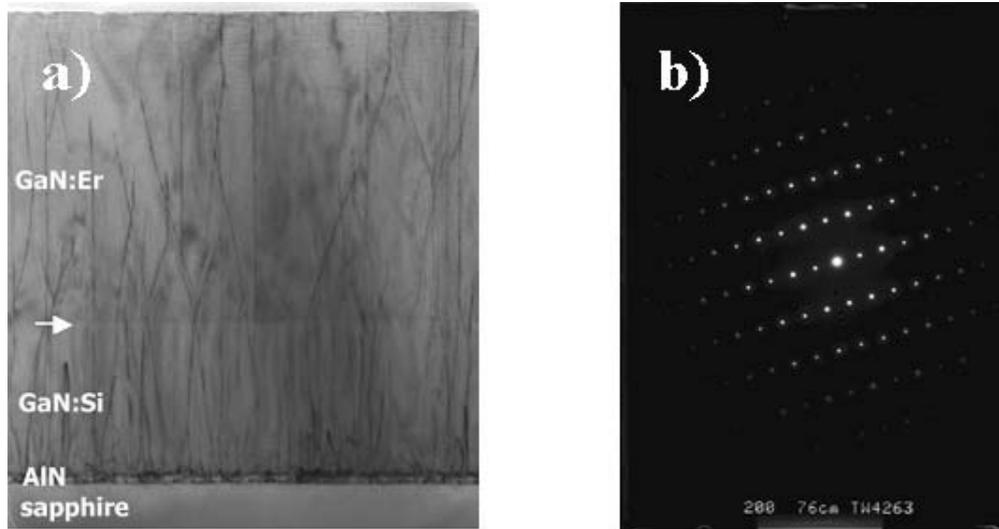


Figure V-3 : a) Image de microscopie électronique en transmission en champ clair de l'échantillon N402, b) Figure de diffraction des électrons de l'échantillon N402 (T. Wojtowicz).

L'étude de l'échantillon par microscopie électronique en transmission (Figure V-3a) met en évidence une densité élevée de dislocations (de l'ordre de  $10^{10}$  dislocations.cm<sup>-2</sup>). Certaines de ces dislocations ne se propagent pas ou changent de direction à l'interface GaN :Er/GaN :Si. Des fautes d'empilement sont également présentes en surface.

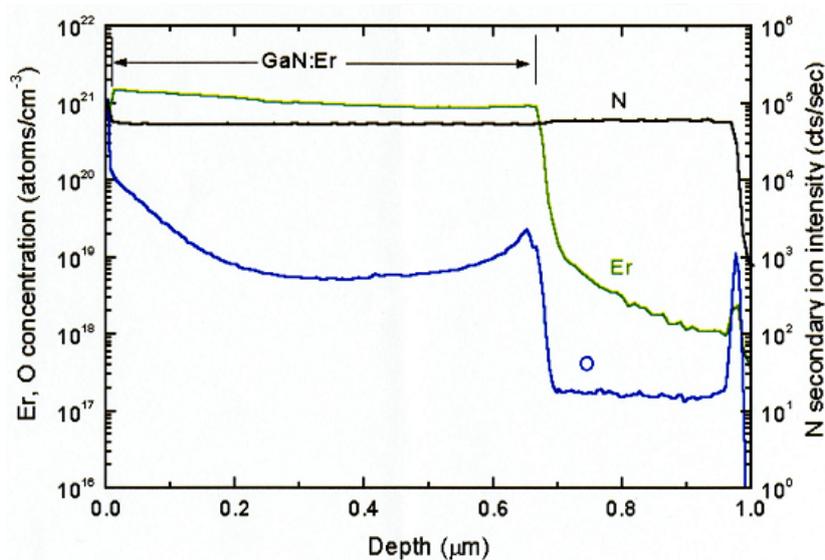


Figure V-4 : Profil de dopage de l'échantillon N402 obtenu par SIMS (H.M. Ng).

Le taux de dopage de la couche de ~1% (Figure V-4) a été mesuré par la technique de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Ce taux de dopage est inférieur aux

valeurs critiques conduisant au phénomène d'extinction dû à la concentration (environ 2% [Lee2001]).

## 2) Caractéristiques électriques :

### a) Dépôt de contacts :

Le dépôt des contacts a lieu en deux étapes dans un bâti de pulvérisation magnétron du laboratoire GREYC (Groupe de Recherche en Informatique, Image, Automatique et Instrumentation de Caen) de l'ENSICAen. Après nettoyage de la surface au trichloroéthylène [Diale2005], la première étape consiste à réaliser le contact ohmique (de dimension  $\sim 3 \times 8 \text{ mm}^2$ ). Pour cela, différentes couches de Ti (25 nm), Al (250 nm), Ti (25 nm) et Au (100 nm) sont déposées [Fan1996] puis recuites à 500°C. Des contacts Schottky d'Or de 600 nm d'épaisseur [Sporken1997] sont ensuite pulvérisés, grâce à un masque, sous forme de petits plots d'un millimètre de diamètre (Figure V-5).

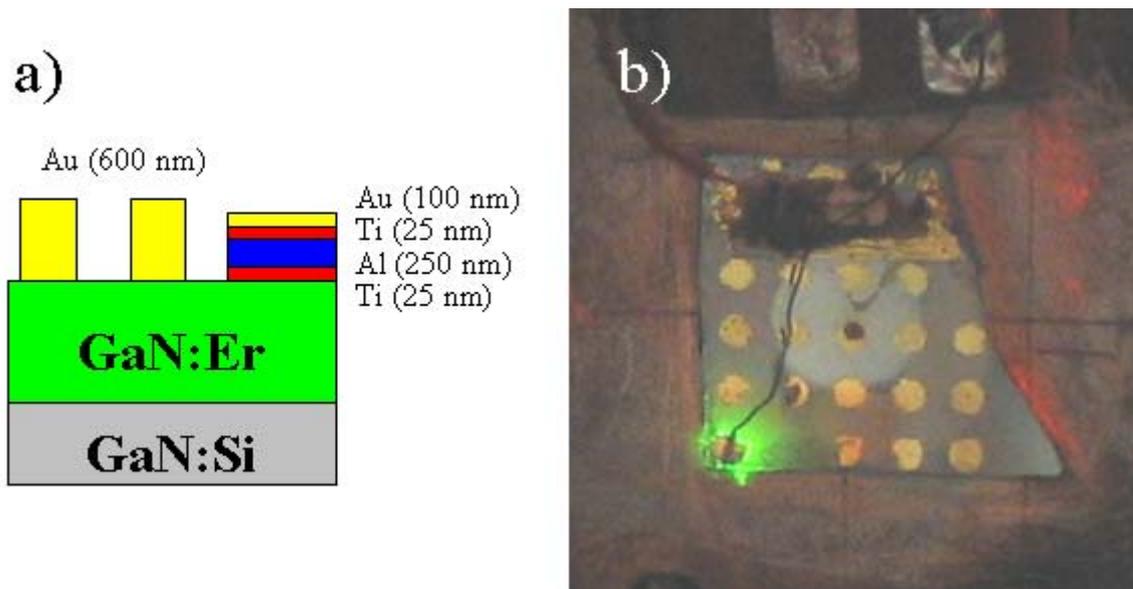


Figure V-5 : a) Structure de l'échantillon N402 et de ses contacts électriques, b) Photo de l'échantillon.

### b) Caractéristique courant-tension :

Le signal appliqué est un signal carré dont la fréquence et l'amplitude peuvent être ajustées (typiquement nous utilisons des fréquences de quelques dizaines de Hertz et une amplitude comprises entre 0 et 30 V). Nous avons utilisé soit le contact ohmique et un plot d'or soit deux plots d'or pour connecter l'échantillon à la source de tension. Dans les deux

cas, les caractéristiques courant-tension de l'échantillon N402 en fonction de la température sont identiques à celles présentées sur la Figure V-6.

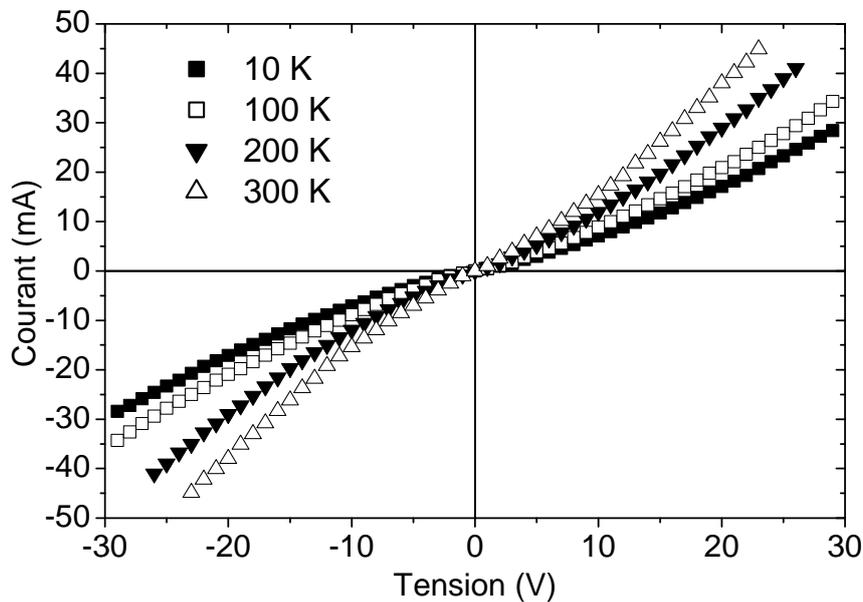


Figure V-6 : Caractéristiques courant-tension de l'échantillon N402 pour différentes températures.

Bien que les plots d'or aient été déposés selon une technique permettant habituellement d'obtenir des contacts de type Schottky sur des échantillons très purs épitaxiés par MOCVD [Pearton1999], le comportement de l'échantillon est proche de celui d'une résistance pure.

Les propriétés rectificatrices de l'échantillon N402 pourraient sans doute être fortement améliorées par le dépôt de contacts plus petits. En effet, Steckl *et al.* [Steckl1998b] ont montré que des contacts en aluminium de type Schottky pouvaient être obtenus par pulvérisation sur un échantillon semblable au nôtre (GaN :Er<sup>3+</sup> dopé *in situ* par MBE). Dans le dispositif présenté par cette équipe, le contact ohmique était constitué d'une couche d'aluminium de grande surface tandis que les contacts Schottky, également en aluminium, avaient la particularité d'être beaucoup plus petits ( $S=7.65, 4.23$  ou  $2.03 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ). L'aire des contacts déposés sur l'échantillon N402 est donc environ 10 à 40 fois plus grande ( $\phi=1\text{mm}$  soit  $S_{N402}=7.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ ).

La forme des caractéristiques courant-tension de la Figure V-6 est identique pour toutes les températures, le changement de pente est donc probablement uniquement dû à la variation de la résistivité de la couche de GaN :Er<sup>3+</sup>. La pente de ces différentes courbes nous permet d'estimer la résistance équivalente de la couche (950  $\Omega$  à 10 K et 450  $\Omega$  à 300 K). Le dispositif de Steckl *et al.* [Steckl1998b] présentait lui une résistance de 34 k $\Omega$  à température ambiante.

La Figure V-7 présente l'évolution en température du courant inverse traversant la couche pour différentes valeurs de la tension inverse appliquée. L'augmentation du courant avec la température est en partie due à la thermalisation de pièges. Dans le cas d'un substrat conducteur tel que le Si, des courants de fuite à l'interface GaN/Si engendrent des changements de pentes  $I=f(T)$  avec la tension appliquée [Garter2002]. Le parallélisme des courbes montre que, dans notre cas, il n'y a pas de courant de fuite lié à l'augmentation de la tension.

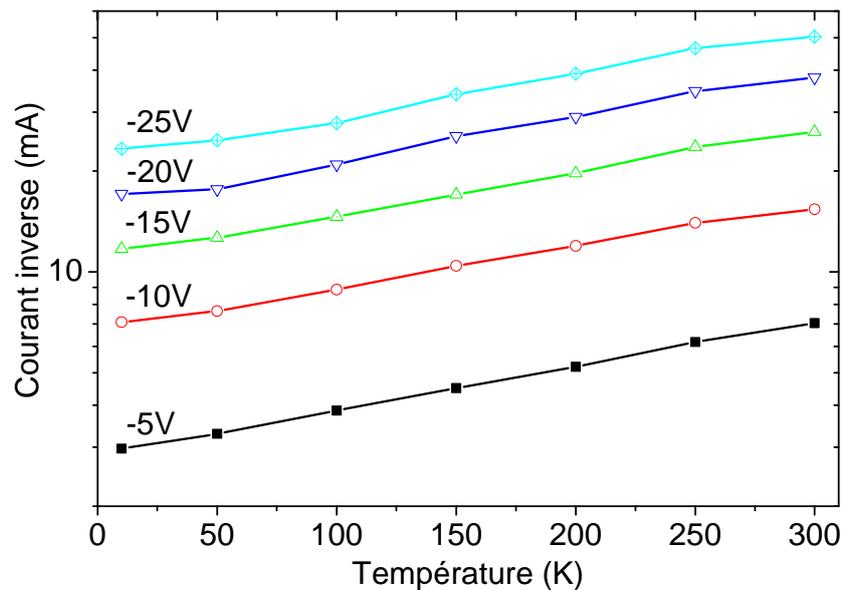


Figure V-7 : Evolution du courant inverse en fonction de la température pour différentes tensions de polarisation.

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus concernant l'excitation électrique de la luminescence des ions erbium de cette couche.

Une luminescence verte très intense est émise par l'échantillon N402 lors d'une excitation électrique. Aucune émission n'est détectable sous le contact polarisé positivement, ni entre les deux contacts. L'électroluminescence apparaît uniquement sous le contact polarisé négativement et est visible à l'œil nu dans des conditions normales d'éclairage pour des tensions inverses supérieures à ~15 V. La photographie de la Figure V-5b) a été prise par la face avant de l'échantillon. Les contacts déposés pour l'étude de l'électroluminescence du GaN dopé terres rares sont généralement [Steckl2002a] des oxydes conducteurs transparents tel que l'ITO (Indium Tin Oxide, 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 10%  $\text{SnO}_2$ ) pour permettre la transmission de l'émission lumineuse. Comme les contacts d'or ne sont pas transparents, mais aussi parce que les coefficients de réflexion aux interfaces GaN/saphir et saphir/air permettent d'obtenir une meilleure extraction de lumière qu'à l'interface GaN/air, nous avons détecté les signaux lumineux par la face arrière de l'échantillon (c'est-à-dire à travers le substrat de saphir).

## C) Electroluminescence à 1.5 $\mu\text{m}$ :

### 1) Evolution de l'électroluminescence avec la température :

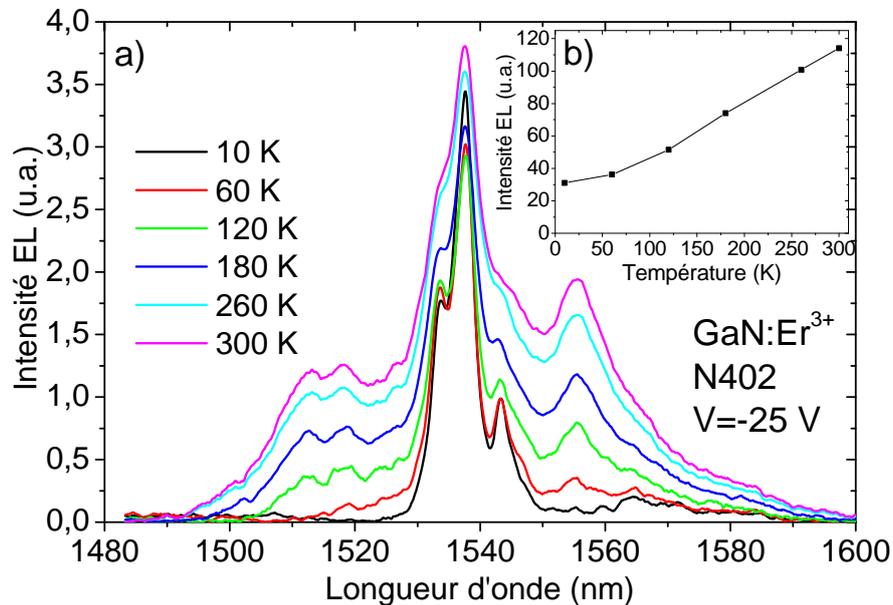


Figure V-8 : a) Evolution du spectre d'EL avec la température pour une tension de polarisation de  $-25\text{V}$ . b) Intensité d'EL intégrée en fonction de la température.

La Figure V-8 présente les spectres d'EL enregistrés autour de  $1.5 \mu\text{m}$  (transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de l'ion erbium) pour une tension de polarisation de  $-25\text{V}$  à différentes températures. Le spectre s'élargit à mesure que la température augmente en raison d'une thermalisation de plus en plus importante des électrons vers les sous-niveaux Stark les plus énergétiques du multiplet  $^4I_{13/2}$ .

L'augmentation du signal d'électroluminescence avec la température, présentée dans l'encart de la Figure V-8, est en partie liée à l'augmentation du courant pour une tension de polarisation fixe lorsque la température augmente (Figure V-7).

La tension de polarisation appliquée entre les plots d'or lors de cette expérience était de  $-25\text{V}$  (le signe négatif reflète le fait que l'électroluminescence est détectée uniquement sous le contact polarisé négativement). Cette différence de potentiel est largement supérieure à celle nécessaire pour exciter électriquement les ions erbium dans cet échantillon. En effet, comme le montre la Figure V-9 représentant l'évolution de l'intensité d'EL détectée sur le pic

à 1537.7 nm en fonction de la tension appliquée, le seuil à partir duquel un signal d'EL est émis est d'environ 5V pour toutes les températures entre 10 et 300 K.

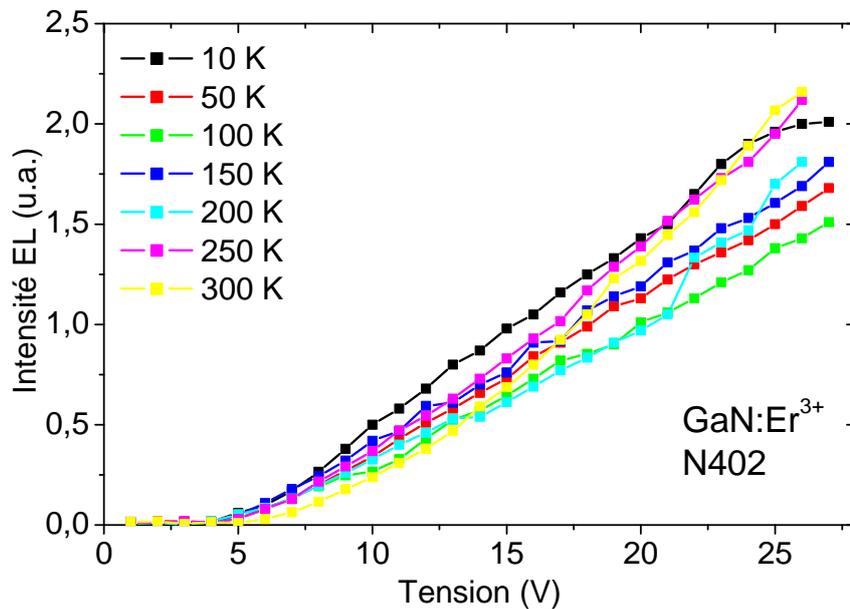


Figure V-9 : Dépendance de l'intensité d'électroluminescence en fonction de la tension de polarisation pour différentes températures.

## 2) Comparaison des spectres obtenus par électroluminescence et photoluminescence :

Les spectres de PL à 1.5  $\mu\text{m}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  implantés, que nous avons présentés au chapitre II-D-2, présentaient des formes distinctes suivant la longueur d'onde d'excitation utilisée (Figure II-16). Nous avons notamment observé des pics très fins lorsque l'excitation des ions erbium se faisait de façon résonante ( $\lambda_{\text{exc.}}=809$  nm) et des spectres très élargis pour une excitation non-résonante des ions erbium ( $\lambda_{\text{exc.}}=325$  nm). Dans le cas de l'échantillon de GaN : $\text{Er}^{3+}$  N402 dont le dopage a eu lieu *in situ*, les spectres de PL sont larges quel que soit le type d'excitation, résonante ou non résonante (Figure V-10). La similarité de leurs formes laisse penser qu'à l'instar du dopage par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , certains sites majoritaires (les sites substitutionnels du gallium) peuvent être excités de façon non-résonante dans cet échantillon N402.

Dans le cas d'une excitation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite ( $\lambda_{\text{exc.}}=325$  nm), la section efficace d'excitation effective de ce site substitutionnel est égale à  $\sigma_{\text{exc.}}^{\text{eff}} = 8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Elle est donc inférieure à celle que nous avons trouvée, dans les mêmes

conditions, pour les complexes "ion Er-piège", pour des échantillons implantés de GaN :Er<sup>3+</sup> ( $\sigma_{exc.}^{eff} \sim 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ). Ceci confirme donc les résultats que nous avons obtenus avec les ions Eu<sup>3+</sup> à savoir que si un **site substitutionnel peut parfois être excité de façon non-résonante**, ce mécanisme est moins efficace que l'excitation indirecte d'ions incorporés dans des sites moins bien définis (interstitiel ou autres).

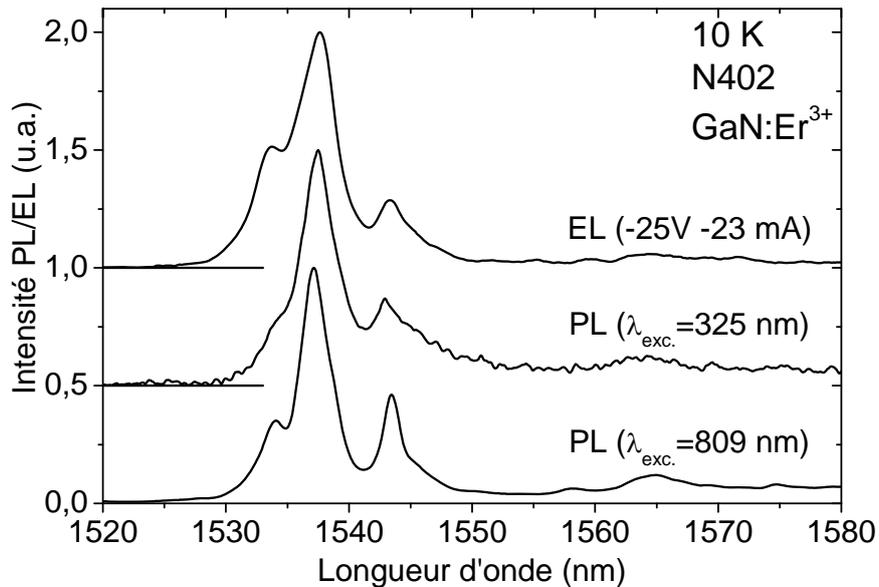


Figure V-10 : Comparaison des spectres d'EL et de PL pour une excitation résonnante ( $\lambda_{exc.}=809 \text{ nm}$ ) et non-résonnante ( $\lambda_{exc.}=325 \text{ nm}$ ) de l'échantillon N402 (GaN :Er<sup>3+</sup>) à 10 K.

La comparaison de ces deux spectres de PL avec le spectre obtenu lors d'une excitation électrique met en évidence la remarquable similitude entre la forme de spectres enregistrés lors d'une excitation optique d'énergie supérieure à celle de la bande interdite et lors d'une excitation électrique. Nous pouvons toutefois observer un épaulement légèrement plus prononcé à 1533.6 nm sur le spectre d'EL. L'origine de cet épaulement est difficile à déterminer de façon définitive. En effet, il pourrait être lié à l'échauffement local de l'échantillon lors du passage du courant électrique, une élévation de température ayant pour effet d'augmenter le rapport entre ce pic à 1533.6 nm et le pic central à 1537.7 nm (Figure V-8). Une seconde explication pourrait être l'excitation électrique d'une nouvelle catégorie de sites d'incorporation des ions erbium dont le spectre d'émission serait décalé en longueur d'onde. L'étude de la luminescence visible de cet échantillon va nous permettre d'approfondir cette discussion.

## D) Electroluminescence dans le visible :

## 1) Emissions visibles :

## - Spectres d'EL en fonction de la température :

La Figure V-11a) présente les spectres d'EL enregistrés pour différentes températures lorsque la tension de polarisation est égale à -20 V. Les pics observés aux environs de 390, 414, 538, 560 et 667 nm correspondent respectivement aux transitions électroniques depuis différents multiplets excités  $^4G_{11/2}$ ,  $^2H_{9/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  et  $^4F_{9/2}$  vers le multiplet fondamental  $^4I_{15/2}$  (Figure V-11b)).

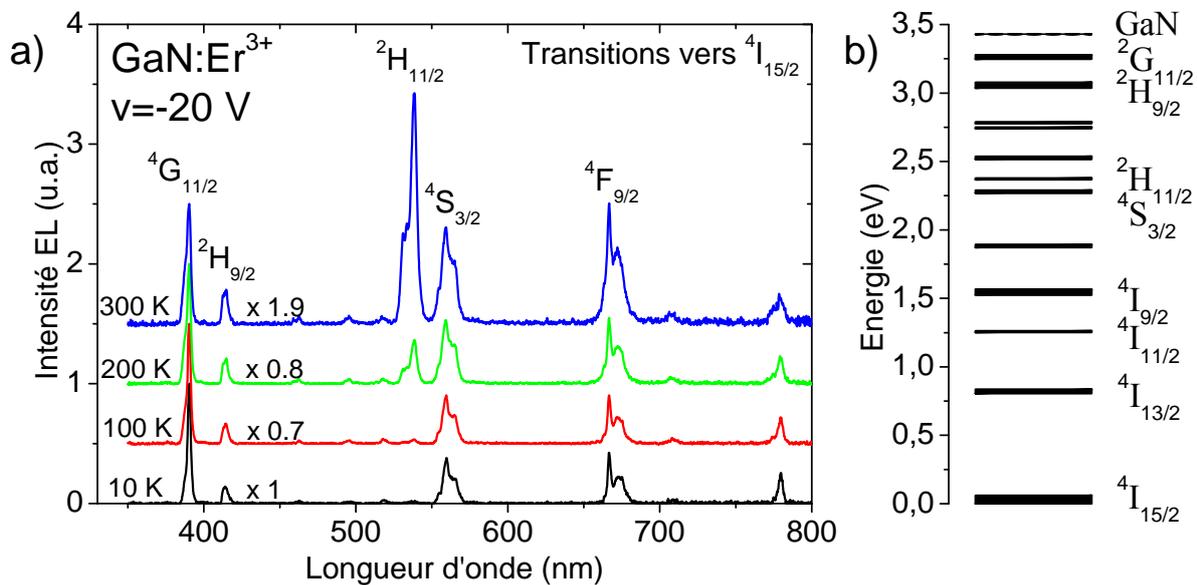


Figure V-11 : a) Spectres d'EL enregistrés pour une tension de polarisation de 20 V à différentes températures, b) Diagramme énergétique de l'ion Er<sup>3+</sup>.

## - Dépendance de l'EL avec la tension de polarisation :

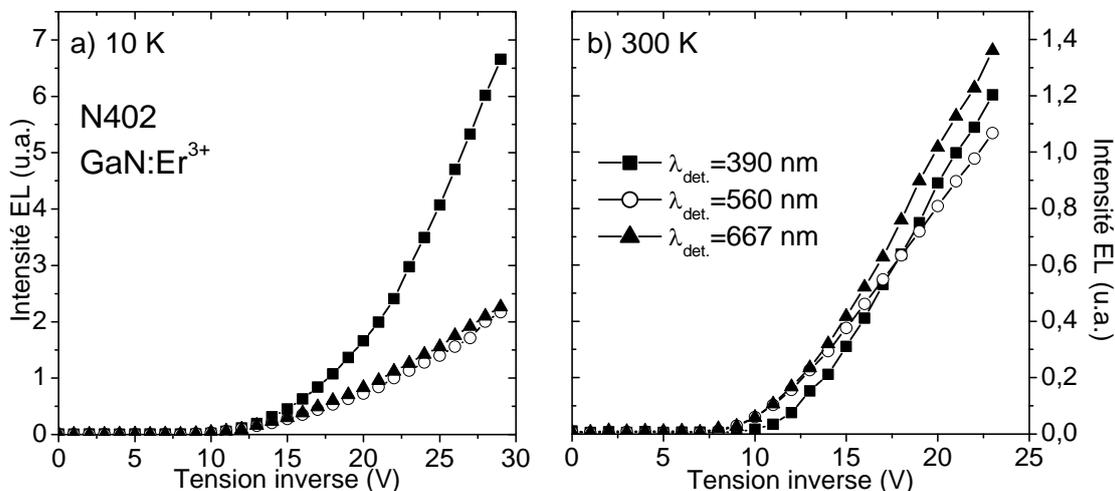


Figure V-12 : Dépendance de l'intensité d'EL des transitions  $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (390 nm),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (560 nm) et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  en fonction de la tension de polarisation a) à 10 K et b) à 300 K.

Bien que les seuils d'EL (Figure V-12) de ces différentes transitions soient similaires (environ 8-9V), l'évolution des différentes courbes avec la tension de polarisation est distincte. Pour rendre compte de ce phénomène, nous avons comparé les rapports d'intensité d'EL entre deux transitions pour différentes tensions appliquées. L'exemple du rapport d'intensité d'EL entre l'émission à 390 nm (transition  ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) et celle à 560 nm (transition  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) est présenté sur la Figure V-13. Nous pouvons alors remarquer que ce rapport varie avec la tension de polarisation quelle que soit la température.

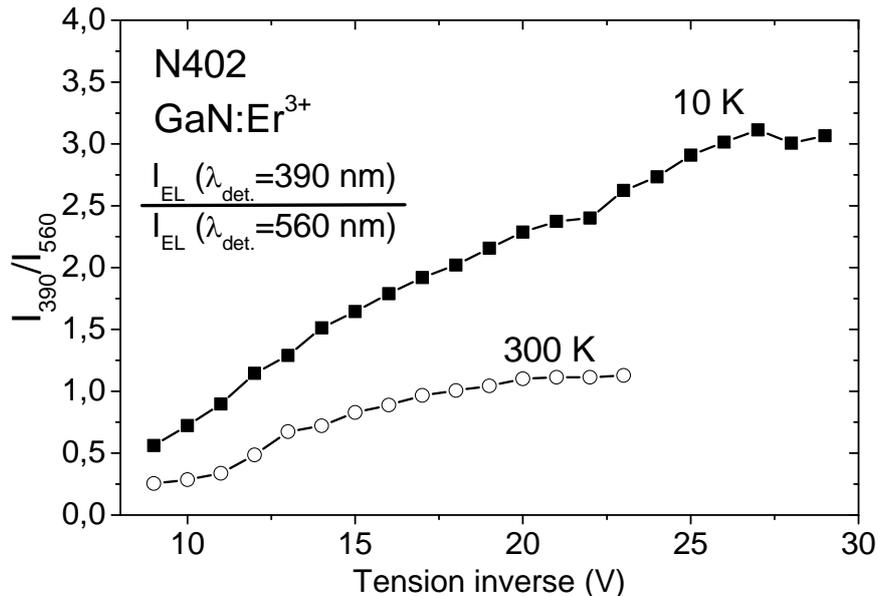


Figure V-13 : Rapport entre les intensités d'EL détectées à 390 et 560 nm en fonction de la tension de polarisation pour deux températures.

Les deux mécanismes les plus probables pour expliquer l'électroluminescence des ions erbium sont l'ionisation par impact des atomes de la matrice et l'excitation par impact de la terre rare. Dans l'hypothèse d'une ionisation par impact des atomes de la matrice [Sun1998], l'excitation de la terre rare s'opère par transfert d'énergie lors de la recombinaison de la paire électron-trou créée lors de l'ionisation par impact. Dans ce cas, l'excitation des différents multiplets de la terre rare ne doit pas dépendre du champ appliqué, mais plutôt des intégrales de recouvrement entre les spectres d'émission de l'exciton et d'absorption des transitions  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$  et  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  des ions erbium. Or, nous observons au contraire une modification du rapport des intensités relatives aux transitions à 390 et 560 nm avec la tension de polarisation, ce qui peut donc laisser penser que l'excitation des ions erbium a lieu par impact sur la terre rare [Kim2003]. Les évolutions du rapport d'intensité d'EL entre les transitions à 560 et 667 nm sont toutefois beaucoup moins marquées (variations inférieures à ~10%). Ceci nous laisse envisager que l'ionisation par impact des atomes de la matrice joue un rôle dans l'excitation de certains multiplets. Jiang *et al.* [Jiang1994] ont déjà observé, dans le système

ZnS :Tm<sup>3+</sup>, que le type d'excitation pouvait être différent suivant le multiplet étudié. Ainsi, ils ont déterminé que l'excitation du multiplet <sup>3</sup>F<sub>4</sub> avait lieu par impact sur la terre rare alors que le multiplet <sup>1</sup>G<sub>4</sub> était, lui, préférentiellement excité suite à l'ionisation par impact de la matrice.

Pour les dispositifs électroluminescents à base de GaN, la principale application des ions erbium réside dans l'obtention d'un luminophore vert. C'est pourquoi nous allons, dans la suite de ce chapitre, présenter des résultats plus détaillés sur la luminescence verte relative aux ions Er<sup>3+</sup>.

## 2) Emission depuis les multiplets <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup> :

### a) Etude à tension de polarisation ou à courant constant :

Nous pouvons voir sur la Figure V-14, que l'évolution de l'intensité d'électroluminescence des transitions de l'erbium (Figure V-11) vers le niveau fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> à partir des multiplets <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> (autour de 538 nm) et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> (autour de 560 nm) avec la température est différente selon que l'excitation a lieu à tension de polarisation constante ou à courant constant.

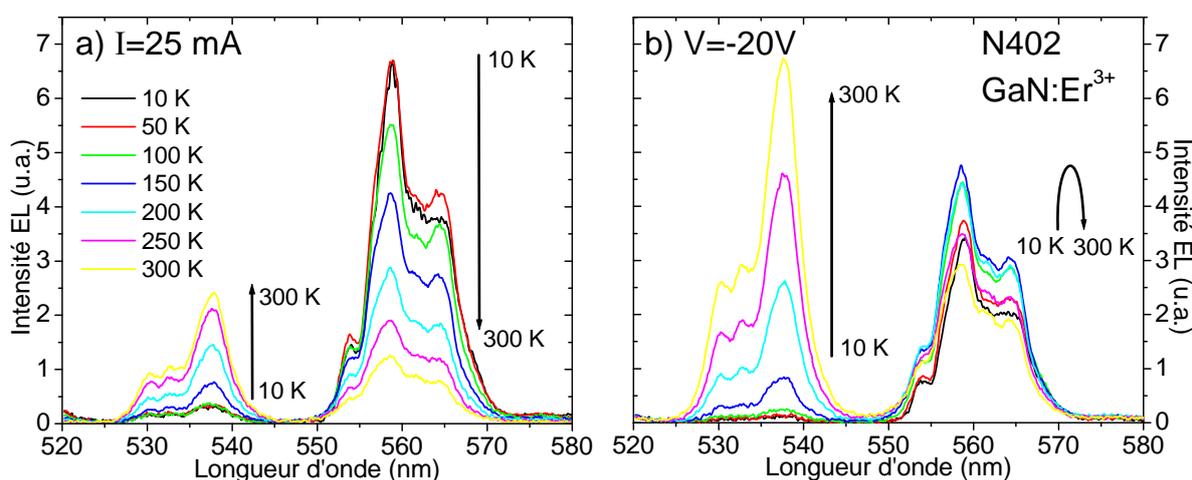


Figure V-14 : Evolution des spectres d'EL en fonction de la température a) pour une tension de polarisation constante (-20 V) et b) pour un courant traversant l'échantillon fixe (25 mA).

Si la mesure est faite à courant constant (Figure V-14a)), nous observons une chute régulière de l'intensité d'EL à 560 nm (transition <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) alors que l'intensité d'EL détectée à 538 nm (transition <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>), nulle à 10 K, augmente jusqu'à devenir

supérieure à celle enregistrée à 560 nm lorsque la température dépasse ~200-250 K. Par contre, si l'excitation est réalisée à tension de polarisation constante (Figure V-14b)), la situation est plus complexe. En effet, nous observons toujours une augmentation continue de la luminescence à 538 nm (transition  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), mais l'EL détectée à 560 nm passe par un maximum autour de 150 K puis diminue jusqu'à un niveau d'intensité deux fois inférieur à celui de l'EL à 538 nm pour une température de 300 K.

Ces différentes évolutions sont à mettre en relation avec la variation du courant, pour une tension de polarisation donnée, en fonction de la température (Figure V-7). Ainsi, à mesure que la température augmente, pour garder le courant fixe, il est nécessaire de diminuer la tension de polarisation. Si le nombre d'électrons pouvant exciter les terres rares est constant, ces électrons ne sont plus accélérés à la même vitesse. Dans le cas d'une excitation par impact, il se peut alors qu'ils n'acquièrent plus assez d'énergie pour exciter les ions Er<sup>3+</sup>. Le cas de figure où la tension est constante peut, lui, être compris comme résultant, à mesure que la température croît, de la compétition entre l'extinction thermique de la luminescence des ions Er<sup>3+</sup> et une excitation plus efficace de ces mêmes ions erbium en raison de l'augmentation du courant traversant la couche. Nous traiterons plus en détail l'extinction thermique dans un prochain paragraphe.

Si nous nous attachons maintenant à la forme de ces différents spectres, nous pouvons remarquer que la longueur d'onde centrale de chacune de ces transitions est stable en température. La normalisation (non présentée) des spectres des transitions  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (à 538 et 560 nm) permet également de se rendre compte que l'élargissement du spectre d'EL avec la température est faible et ce même à température ambiante. Ceci laisse penser que l'élargissement inhomogène est très important et qu'il est du même ordre de grandeur que l'élargissement homogène lié au couplage avec les phonons à température ambiante.

### b) Etude en fonction de la tension de polarisation et du courant :

Les spectres d'EL que nous avons présentés sur la Figure V-14 ont été enregistrés pour des tensions de polarisation de -20V ou des courants de 25 mA. Nous pouvons voir, sur la Figure V-15, que ces valeurs sont supérieures au seuil de l'électroluminescence (~8V).

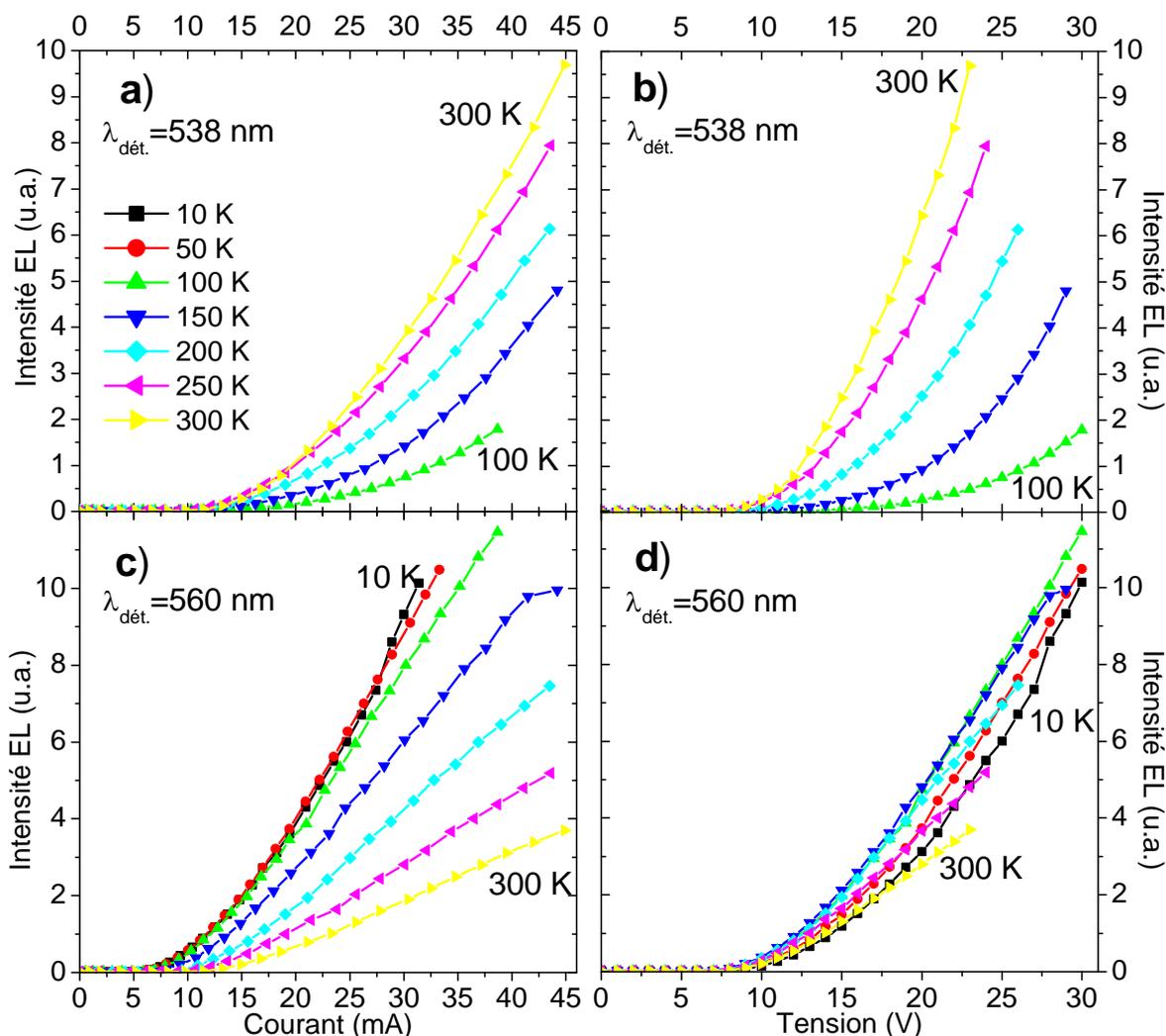


Figure V-15 : Signal d'électroluminescence en fonction du courant parcourant l'échantillon ainsi que de la tension de polarisation.

Ces deux transitions ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  et  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) possèdent donc des seuils d'électroluminescence identiques ( $\sim 8V$ ). Cette valeur est plus élevée que le seuil d'électroluminescence à  $1.5 \mu m$  ( $\sim 5V$ ). Le rapport de ces deux seuils vaut 1.6 ce qui est légèrement plus faible que le rapport entre les énergies des multiplets excités impliqués dans l'émission à ces deux longueurs d'onde (respectivement 2.2 eV pour le multiplet  ${}^4S_{3/2}$  et 0.8 eV pour le multiplet  ${}^4I_{13/2}$ ) dont la valeur est 2.75. Pour de nombreux auteurs, l'augmentation du champ électrique nécessaire pour exciter les multiplets les plus énergétiques est caractéristique de l'excitation par impact. En effet, à mesure que la tension appliquée croît, les électrons vont gagner en énergie du fait de l'augmentation du champ électrique et pourront ainsi exciter des multiplets plus énergétiques. Si l'excitation avait lieu, par exemple, par ionisation par impact des atomes de la matrice, le seuil devrait être identique pour ces deux transitions.

Pour étayer cette hypothèse d'une excitation par impact de la terre rare, nous avons confronté les résultats expérimentaux de l'évolution de l'intensité d'EL de la transition  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  avec la tension de polarisation avec l'Equation V-2 :  $I_{EL}(V) = I_0 \times \exp(-A/V^{-1/2})$  :

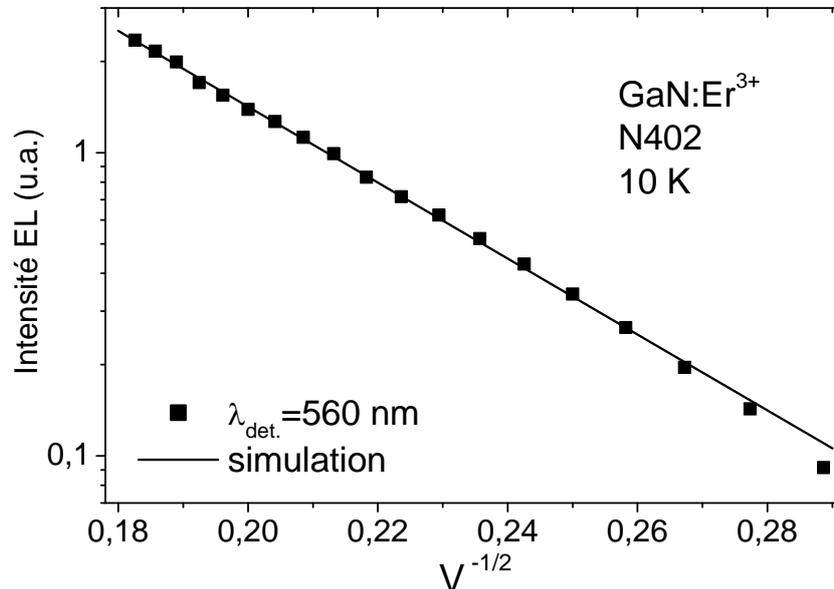


Figure V-16 : Comparaison de l'intensité d'EL et d'une simulation obtenue à l'aide de l'Equation V-2.

Le très bon accord entre les points expérimentaux et la simulation de l'intensité d'EL en fonction de l'inverse de la racine carrée de la tension de polarisation ( $V^{-1/2}$ ) tend à confirmer l'excitation par impact de la terre rare.

### c) Comparaison avec l'excitation optique de la luminescence :

La Figure V-17 permet de comparer les spectres d'EL et de PL lorsque l'énergie d'excitation ( $\lambda_{exc.} = 325$  nm) est supérieure à celle de la bande interdite et ainsi de se rendre compte de leurs grandes différences. Alors que nous pouvons distinguer une structure sur le spectre de PL (présence de pics pour des longueurs d'onde égales à 557.8, 558.9, 559.9 et 561.4 nm), le spectre obtenu suite à une excitation électrique est beaucoup plus large. Cet élargissement semble indiquer que des ions Er<sup>3+</sup> de natures différentes sont excités suite à une excitation optique bande à bande ou une excitation électrique. Dans le cas de l'électroluminescence, la grande largeur spectrale de l'émission résulte de l'excitation d'un grand nombre d'ions erbium incorporés dans des environnements très distincts comme cela a été observé dans le système Si :Er<sup>3+</sup> [Kenyon2005].

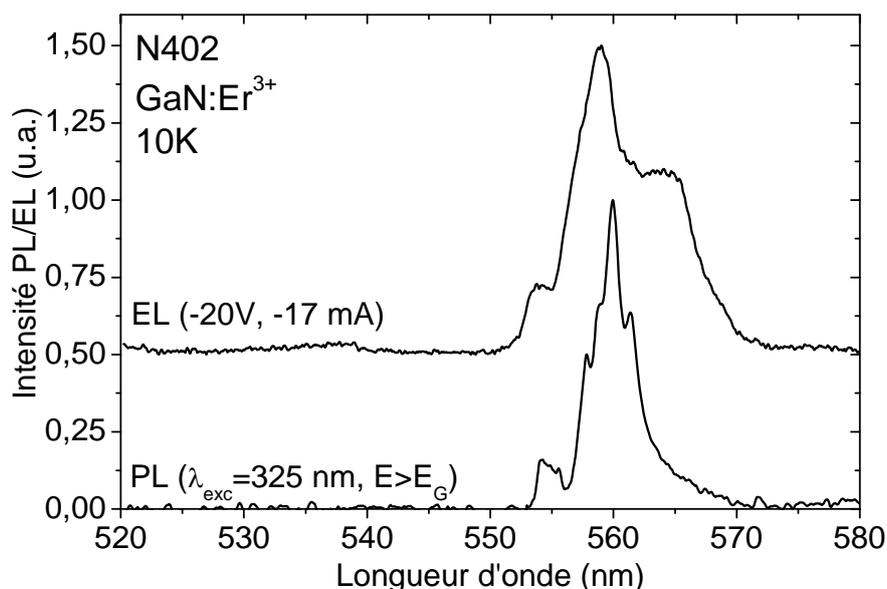


Figure V-17 : Comparaison des spectres d'EL et de PL ( $\lambda_{exc.}=325$  nm) de l'échantillon N402 (GaN :Er<sup>3+</sup>).

Dans le cas de l'excitation bande à bande, comme nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, l'excitation de la terre rare a lieu par transfert d'énergie non-radiatif lors de la recombinaison d'un exciton lié sur un piège créé suite à la capture d'un porteur. Si l'excitation électrique de la luminescence des terres rares suivait les mêmes étapes (capture d'un porteur, formation d'un exciton lié puis transfert d'énergie vers la terre rare), les espèces d'ions erbium excités devraient être identiques suite à une excitation optique ou électrique. L'observation de spectres d'EL et de PL différents tend, une nouvelle fois, à montrer que l'excitation électrique de la terre rare ne s'opère pas de la même manière que l'excitation optique.

### 3) Extinction thermique de la luminescence :

La Figure V-18 présente l'évolution de l'intensité d'EL en fonction de la température. Pour toutes ces transitions, nous pouvons observer un maximum d'intensité d'EL entre 150 et 200 K. Comme dans le cas des transitions dans le vert ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), les variations d'intensité sont à corréliser avec l'augmentation du courant parcourant l'échantillon, pour une tension de polarisation constante (-20V), à mesure que la température augmente. La chute d'intensité, pour les températures supérieures à 200 K, s'explique par l'apparition de processus non-radiatifs activés thermiquement qui prennent le pas sur l'augmentation du signal d'EL lié à la chute de résistivité de la couche. La mesure précise des durées de vie des différents multiplets impliqués dans ces transitions, reste à faire afin de déterminer les

mécanismes exacts d'extinction et notamment s'ils interviennent avant ou après l'excitation des ions Er<sup>3+</sup>.

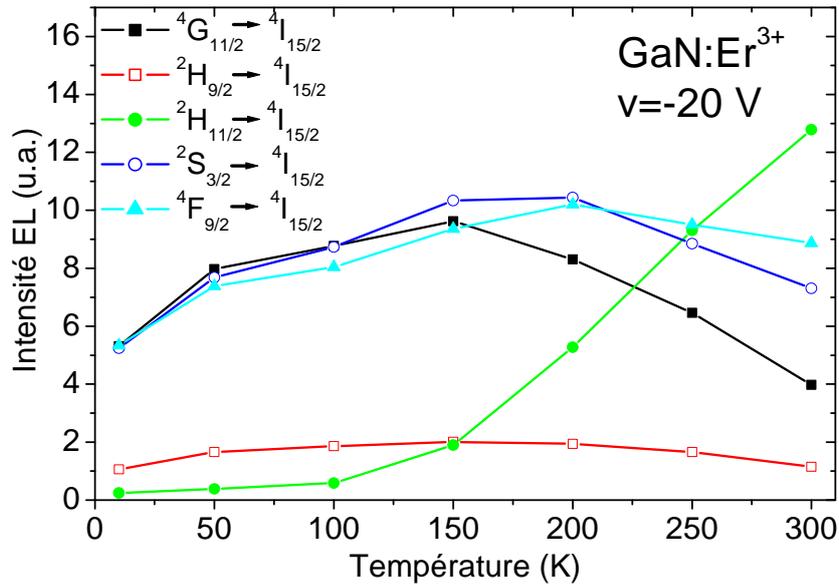


Figure V-18 : Evolution, avec la température, de l'intensité d'EL de différentes transitions électroniques des ions Er<sup>3+</sup>.

L'augmentation de l'intensité d'EL de la transition  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  s'explique par la thermalisation des électrons du multiplet  ${}^4S_{3/2}$  vers le multiplet  ${}^2H_{11/2}$ . Le rapport d'intensité d'EL entre les transitions provenant de chacun de ces multiplets peut être simulé par la relation suivante ([Steckl1998a], [Garter2002]):

$$\frac{I_{EL}({}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2})}{I_{EL}({}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2})} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Équation V-5}$$

où  $\Delta E$  représente l'écart en énergie entre les multiplets  ${}^2H_{11/2}$  et  ${}^4S_{3/2}$ ,  $A$  une constante et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Cette simulation permet d'obtenir une valeur de  $\Delta E=67$  meV assez proche de celle déterminée à l'aide de la différence des longueurs d'onde des deux pics relatifs à ces transitions sur le spectre d'EL (91 meV).

Dans le Chapitre IV, nous avons étudié les mécanismes d'excitation optique et d'extinction de la luminescence des terres rares en combinant deux sources lasers. De la même manière, nous allons maintenant essayer d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes d'excitation électrique de la luminescence des ions de terre rare par la combinaison des deux types d'excitation : électrique et optique.

## E) Combinaison de deux types d'excitation (électrique et optique) :

### 1) Présentation de l'expérience :

L'expérience consiste, comme présenté sur la Figure V-19, à appliquer une tension continue entre deux plots d'or de façon à observer, sous le contact polarisé négativement, l'électroluminescence des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans la gamme verte du spectre électromagnétique. De plus, nous illuminons le volume situé sous ce même contact à l'aide d'un laser Kr de longueur d'onde 647 nm modulé à une fréquence de quelques dizaines de Hertz. Cette longueur d'onde n'est résonante avec aucune transition électronique des ions erbium (Chapitre II-D-2) et ne peut donc permettre qu'une excitation non-résonante des ions  $\text{Er}^{3+}$ . Cependant, les photons de ce laser ne sont pas suffisamment énergétiques pour exciter une luminescence verte à partir des multiplets  $^4\text{S}_{3/2}$  et  $^2\text{H}_{11/2}$ . La détection des signaux lumineux émis par l'échantillon est réalisée grâce à une détection synchrone déclenchée sur le signal du hacheur mécanique. Seuls les signaux lumineux à la fréquence du laser Kr sont donc enregistrés (Chapitre IV-A-3). Nous ne devrions alors détecter aucun signal car le seul signal lumineux émis par l'échantillon est un signal continu lié à l'électroluminescence des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

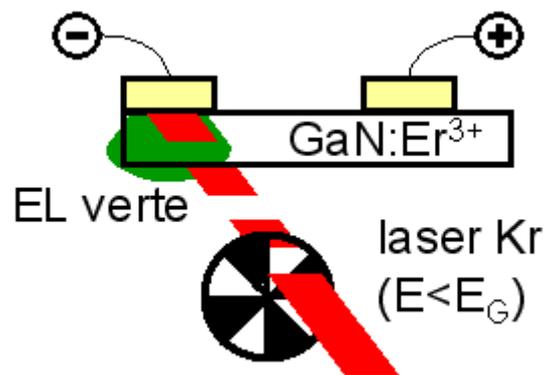


Figure V-19 : Présentation de l'expérience combinant deux sources d'excitation (électrique et optique).

### 2) Enregistrement des signaux :

La comparaison de la luminescence de l'échantillon enregistrée dans ces conditions de double excitation électrique et optique avec le spectre d'EL des ions  $\text{Er}^{3+}$  autour de 538 nm met en évidence la grande similarité de ces deux spectres (Figure V-20).

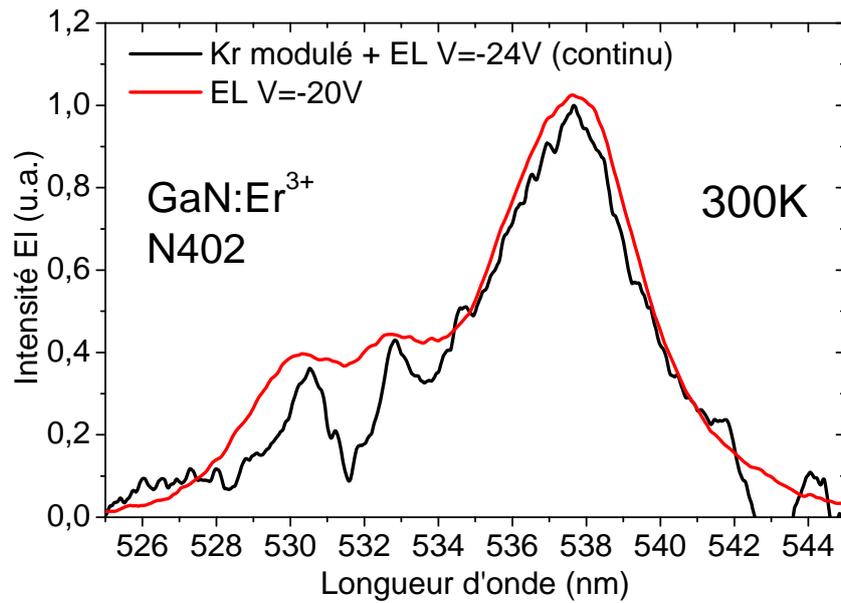


Figure V-20 : Comparaison du spectre d'EL, à 300 K, avec celui enregistré lors de la combinaison de deux types d'excitation (électrique continue et optique modulée).

La luminescence détectée lors de la combinaison de deux types d'excitation ne peut provenir que d'une modulation du signal d'électroluminescence induite par la présence du laser Kr. A l'instar de ce que nous avons vu au Chapitre IV-B-3, il est possible que le laser Kr puisse photo-ioniser un piège peuplé métastable. Cette hypothèse est en outre cohérente avec la mesure du courant traversant l'échantillon qui augmente d'environ 5% lorsque le laser Kr est focalisé sous le contact d'or polarisé négativement.

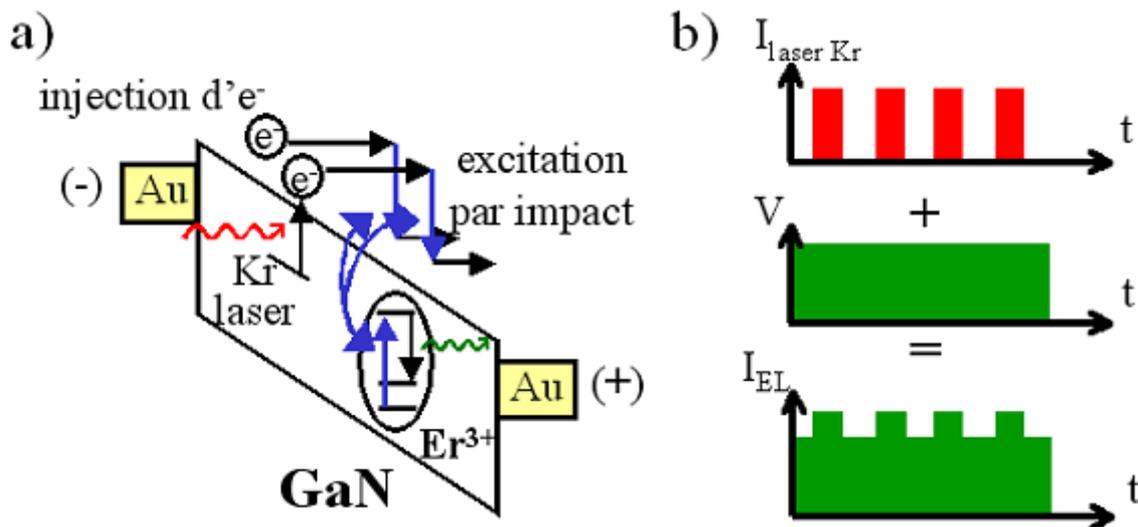


Figure V-21 : a) Mécanisme d'excitation par impact amplifié par la présence de porteur photo-ionisés par le laser Kr, b) Représentation schématique de la modulation de l'EL induite par le laser Kr.

La promotion de porteurs dans la bande de conduction s'effectue en phase avec l'excitation optique de l'échantillon par le laser Kr et entraîne alors un accroissement des

porteurs disponibles pour exciter par impact les terres rares (Figure V-21a)). Le signal d'électroluminescence se trouve donc constitué d'un fond continu lié à la tension continue appliquée entre les deux contacts sur lequel vient se rajouter une composante liée au laser Kr dont la fréquence est identique à celle du hacheur mécanique (Figure V-21b)).

### 3) Effets du flux de photons incidents et de la tension de polarisation sur l'amplification du signal d'EL :

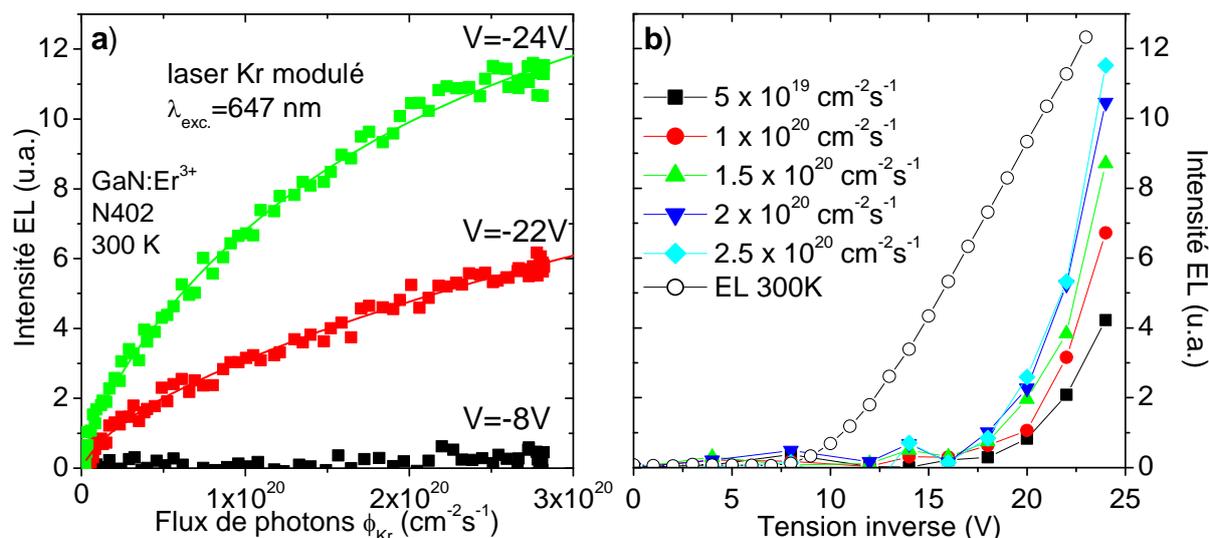


Figure V-22 : Evolution du signal d'EL induit par l'excitation de l'échantillon N402 avec le laser Kr ( $\lambda_{exc}=647 \text{ nm}$ ) a) en fonction du flux de photons, b) en fonction de la tension de polarisation.

La Figure V-22 présente la variation du signal d'EL induit par l'excitation de l'échantillon par le laser Kr. Nous pouvons remarquer, sur la Figure V-22a), que cette évolution est dépendante, pour une tension de polarisation donnée, de la densité d'excitation du laser Kr. Cette dépendance peut être simulée en utilisant les mêmes équations que celles présentées lors des expériences de photo-courant du Chapitre IV-B-3-b confirmant ainsi le mécanisme de photo-ionisation d'un piège métastable par le laser Kr.

L'évolution de l'intensité d'EL à un flux de photons du laser Kr fixé (Figure V-22b)) présente un seuil, comme lors d'une excitation unique de type électrique. Nous remarquons toutefois que ces deux seuils sont très différents tout comme la pente de la courbe  $EL=f(V)$ . En effet, si ce seuil n'est que de  $\sim 8\text{V}$  dans le cas d'une excitation électrique seule, il faut doubler la tension de polarisation pour observer l'EL induite par le laser. Ce point, bien que difficile à comprendre, semble indiquer que l'origine et l'énergie initiale des porteurs sont importantes. En effet, les porteurs photo-ionisés depuis un piège par le laser Kr, étant promus

dans la bande de conduction avec une vitesse nulle, il leur sera sans doute nécessaire d'être plus fortement accélérés pour pouvoir exciter par impact les ions de terre rare.

Nous avons également réalisé ce type d'expérience avec d'autres sources laser, notamment un laser HeCd d'énergie supérieure à celle de la bande interdite. A la différence de résultats précédemment publiés par le groupe du Pr. Steckl [Steckl2002b] qui a observé un gain de deux ordres de grandeur du signal d'électroluminescence des ions Tm<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> lors de l'excitation additionnelle de l'échantillon par un laser HeCd, nous n'avons pu observer aucun gain lors de l'utilisation de ce même laser HeCd. La variation extrêmement faible (<1%) du courant traversant l'échantillon lors de l'excitation avec ce laser d'énergie supérieure à celle de la bande interdite peut sans doute expliquer en partie cette observation.

## F) Conclusion et bilan :

Le dépôt de contacts d'or sur un échantillon de GaN dopé in situ par l'ion Er<sup>3+</sup> nous a donc permis d'exciter électriquement la luminescence des ions de terre rare. Les différentes mesures d'électroluminescence que nous avons effectuées (dépendance de l'intensité en fonction de la tension de polarisation, du courant traversant l'échantillon, de la température mais aussi de la longueur d'onde) semblent indiquer que l'excitation électrique des ions Er<sup>3+</sup> dans le nitrure de gallium résulte majoritairement d'un transfert d'énergie lors d'un impact entre des porteurs accélérés, sous un champ électrique de l'ordre de 10<sup>8</sup> V.m<sup>-1</sup>, jusqu'à des énergies de plusieurs électronvolts et des ions de terre rare. Ce mécanisme d'excitation par impact permet d'exciter un nombre de sites plus important que l'excitation optique.

Enfin, nous avons présenté une possible voie d'amélioration de l'efficacité des dispositifs électroluminescents en combinant excitation optique et excitation électrique du semi-conducteur. Lors de l'illumination additionnelle de l'échantillon par un laser d'énergie inférieure à celle de la bande interdite, nous avons observé une hausse importante (x2) du signal d'électroluminescence. Nous avons expliqué ce gain par une augmentation du courant parcourant le dispositif en raison d'un mécanisme de photo-ionisation de pièges métastables situés à l'intérieur de la bande interdite. Cette deuxième étude a également démontré l'importance de l'origine des porteurs chauds pour ce mécanisme d'excitation par impact. En effet, ces porteurs photo-ionisés ont besoin d'être accélérés sous un champ électrique deux fois plus important que les porteurs injectés à partir du contact pour exciter les ions de terre rare.

---

# Conclusion générale

---



Ce travail de thèse avait ainsi pour but d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes d'excitation et d'émission des couches minces de nitrure de gallium dopées par des ions de terre rare suite à une excitation optique ou électrique du matériau semi-conducteur.

Notre étude s'est basée sur des échantillons de GaN dopés par les ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  par deux techniques de dopage à savoir l'implantation ionique et le dopage durant la croissance par épitaxie par jets moléculaires (dopage *in situ*). Les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation structurale (spectroscopie d'absorption X, rétrodiffusion Rutherford et canalisation de l'émission d'électrons) montrent que l'insertion des ions de terre rare a lieu préférentiellement en substitution des atomes de gallium quelle que soit la technique de dopage.

A côté de ces sites à l'environnement cristallin bien défini, existent toutefois des sites minoritaires dont l'environnement cristallin est perturbé par la présence de défauts. Ces imperfections peuvent être intrinsèques à la couche de GaN (lacunes, dislocations...) ou induites par le dopage en ions de terre rare. En fonction de la technique de dopage, certaines précautions visent à réduire le nombre de ces défauts. Ainsi, les paramètres de l'implantation ionique peuvent être adaptés pour minimiser la production de défauts (notamment l'énergie, la dose et l'angle d'incidence des ions incidents). Le recuit thermique après implantation reste néanmoins la technique la plus efficace pour recristalliser la couche et diminuer la quantité de défauts. Dans le cas du dopage *in situ*, la température des cellules d'effusion et du substrat, mais aussi la séquence d'ouverture et de fermeture des flux d'éléments III (croissance IGE) peuvent jouer un rôle important dans la création ou non de défauts. Nous ferons ainsi la différence entre les ions de terre rare "isolés" (c'est-à-dire ne contenant aucun défaut dans leur voisinage) et les complexes "ion de terre rare-piège", ce piège provenant précisément de la perturbation du réseau cristallin.

Pour exciter optiquement ces ions de terre rare, il existe deux possibilités : l'excitation résonante (directe) et non-résonante (indirecte). Si tous les ions optiquement actifs peuvent être excités par l'excitation résonante (les "isolés" et les complexes "ion de terre rare-piège"), seuls ceux présents au sein de complexes, qui représentent ~5-10% des ions optiquement actifs, sont accessibles par excitation non-résonante.

Grâce à différentes expériences combinant deux sources laser (soit deux lasers continus soit un laser continu et un laser impulsionnel), nous avons expérimentalement

démontré que l'excitation non-résonante des ions de terre rare insérés au sein de complexes s'effectuait effectivement *via* la formation d'un exciton piégé. Nous avons ainsi pu montrer que le second laser pouvait photo-ioniser l'exciton piégé avant que celui-ci ne transfère non-radiativement son énergie vers la terre rare. Par l'utilisation simultanée de deux sources lasers impulsionnelles, nous avons également montré que ce transfert d'énergie entre l'exciton lié et l'ion de terre rare devait être très rapide ( $<10$  ns).

Ces expériences à deux lasers mettant en jeu un processus de photo-ionisation permettent en outre de déterminer la profondeur du piège à photo-ioniser. En effet, la photo-ionisation permet d'exciter optiquement un porteur depuis un niveau piège à l'intérieur de la bande interdite vers les états délocalisés de la bande de valence ou de conduction. Si la longueur d'onde de l'excitation est judicieusement choisie, l'exciton lié au piège peut, par ce processus, être dissocié rendant alors impossible toute excitation ultérieure de l'ion de terre rare avoisinant. Nous avons ainsi étudié la chute de PL liée à l'ion de terre rare, résultant de l'emploi additionnel de différentes sources lasers, pour obtenir la dépendance en longueur d'onde de la section efficace de photo-ionisation  $\sigma_{PI}(\lambda)$  d'un piège particulier. Cette section efficace est nulle pour des énergies inférieures à la profondeur du niveau piège puis sa valeur augmente progressivement lorsque les photons incidents deviennent suffisamment énergétiques pour promouvoir les porteurs piégés vers une bande d'énergie permise.

Bien que l'excitation non-résonante des ions de terre rare n'implique qu'un faible nombre d'ions, elle est, lors d'une excitation "au-dessus" de la bande interdite, jusqu'à  $\sim 10^5$  fois plus efficace que leur excitation directe. Cette remarquable efficacité trouve premièrement son origine dans la valeur très élevée du coefficient d'absorption bande à bande du GaN ( $\sim 10^5$  cm<sup>-1</sup>). Les différences dans les sections efficaces d'excitation effectives entre deux ions de terre rare peuvent avoir pour origine l'une ou les deux étapes essentielles du chemin d'excitation de la terre rare, à savoir la capture efficace de porteurs sur le piège lié à la terre rare et/ou un transfert d'énergie efficace des excitons liés au piège vers les ions de terre rare avoisinants.

L'efficacité du transfert d'énergie entre l'exciton piégé et l'ion de terre rare est principalement due à la distance les séparant et donc à la nature du complexe "ion de terre rare-piège". En comparaison des différentes sections efficaces d'absorption directes des ions de terre rare depuis le multiplet fondamental vers les multiplets excités ( $\sim 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>), nous avons mesuré, lors d'une excitation bande à bande, des sections efficaces d'excitation effectives très importantes. Deux classes de sites sont toutefois à distinguer. Ainsi, les valeurs

les plus élevées ont été mesurées pour les ions dont les spectres de PL élargis témoignent de la proximité d'un défaut ( $\sigma(\text{Er}^{3+})=10^{-15} \text{ cm}^2$  et  $\sigma(\text{Eu}^{3+})=10^{-16} \text{ cm}^2$ ). A l'opposé, pour des ions à l'environnement cristallin peu perturbé, la section efficace d'excitation effective est plus faible ( $\sigma(\text{Er}^{3+})=10^{-16} \text{ cm}^2$  et  $\sigma(\text{Eu}^{3+})=10^{-17} \text{ cm}^2$ ).

Certains ions en site substitutionnel du gallium se classent dans cette deuxième catégorie d'ions pour lesquels le couplage avec le piège est faible. Dans le cas de l'euporium, les ions  $\text{Eu}_1$  sont clairement insérés en substitution des atomes de gallium. L'absence de défauts proches de ce site rend son excitation plus difficile ( $\sigma(\text{Eu}^{3+})=10^{-17} \text{ cm}^2$ ). De plus, il paraît raisonnable de penser que l'absence de défauts très proches permet aux ions  $\text{Eu}_1$  d'interagir avec des pièges éloignés et de différentes natures. En conséquence, l'excitation du site  $\text{Eu}_1$  s'opère par deux chemins d'excitation distincts qui excitent les ions  $\text{Eu}_1$  vers des multiplets  $^5\text{D}_J$  différents. En effet, suite au transfert d'énergie résultant de la recombinaison d'excitons liés à deux pièges différents, cet ion  $\text{Eu}_1$  peut être excité soit vers le multiplet  $^5\text{D}_0$ , soit vers l'un des multiplets supérieurs ( $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  ou  $^5\text{D}_3$ ). Au contraire, le site perturbé  $\text{Eu}_2$  est, quant à lui, excité par une seule voie (excitation uniquement vers  $^5\text{D}_0$ ) conditionnée par le piège exclusif avoisinant.

Par ailleurs, nous avons également exploré deux voies distinctes dans le but d'augmenter l'intensité émise par les ions de terre rare : le recuit thermique et le codopage. Le recuit thermique s'est avéré être un outil très efficace pour augmenter le nombre de centres luminescents (x 50 entre deux recuits à 1000 et 1300°C). Le codopage par différents éléments (Mg, Si, Zn) est, quant à lui, inopérant au regard de l'augmentation du nombre de centres luminescents en site substitutionnel du gallium excitables de façon non-résonante, mais aussi de l'efficacité de leur excitation. Concernant les sites perturbés, le codopage pourrait toutefois être un moyen d'augmenter leur luminescence et de fournir des informations importantes permettant de mieux comprendre l'étape de capture.

L'extinction de la luminescence des ions de terre rare a également été étudiée. Nous nous sommes concentrés sur deux mécanismes à savoir l'extinction thermique et l'effet Auger avec des porteurs libres. La température semble affecter principalement le chemin d'excitation de la terre rare plutôt que l'ion de terre rare excité. Des processus de dissociation d'excitons liés aux pièges proches de la terre rare sont notamment envisageables lors d'une élévation de température tout comme des modifications de la probabilité de capture sur les pièges. Ces mécanismes restent toutefois à être mis en évidence et décrits de façon détaillée.

L'effet Auger avec les porteurs libres, que nous avons étudié par le biais d'expériences à deux lasers, est le second mécanisme prépondérant dans l'extinction de la luminescence des ions de terre rare. Cet effet Auger peut avoir lieu à deux étapes différentes du chemin d'excitation de l'ion terre rare. Avant l'excitation de l'ion de terre rare, l'effet Auger peut intervenir entre un exciton lié à un piège et un électron libre stoppant alors l'excitation de l'ion de terre rare. Ce mécanisme peut également se produire une fois l'ion de terre rare excité et réduire considérablement le taux d'émission radiative de cet ion. Dans les deux cas, le transfert d'énergie de l'exciton lié ou de l'ion de terre rare excité vers le porteur libre entraîne une diminution de l'intensité lumineuse émise par l'ion de terre rare.

Le dernier chapitre de ce mémoire a été consacré à la présentation de l'excitation électrique des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans le nitrure de gallium. Cette excitation semble résulter majoritairement d'un transfert d'énergie lors d'un impact entre des porteurs accélérés jusqu'à des énergies de plusieurs électronvolts, sous un champ électrique de l'ordre de  $10^8 \text{ V.m}^{-1}$ , et des ions de terre rare.

Les dépendances avec la température et la tension de polarisation des émissions de l'ion erbium à  $1.5 \mu\text{m}$ , ainsi que dans le visible ont été présentées. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance de l'excitation par impact des ions erbium dans le nitrure de gallium. Ce mécanisme d'excitation par impact a comme principal avantage de permettre l'excitation d'un plus grand nombre de sites que l'excitation optique.

Enfin, nous avons présenté une possible voie d'amélioration de l'efficacité des dispositifs électroluminescents en combinant des excitations optique et électrique du semi-conducteur. Cette étude a en outre démontré l'importance du mécanisme de création de porteurs "chauds" en nous permettant de distinguer des seuils de tension différents pour l'excitation par impact des ions de terre rare selon l'origine des porteurs (photo-ionisés ou non).

Ces différents résultats tant sur les mécanismes d'excitation que d'extinction sont importants pour les applications liées à l'affichage (dispositifs électroluminescents), mais aussi et surtout dans la perspective de la réalisation d'un laser pompé électriquement sur substrat de silicium. En effet, le nitrure de gallium dopé par des ions de terre rare est à même de rivaliser avec les différentes solutions actuellement proposées comme l'ingénierie de boucles de dislocations, la diffusion Raman stimulée, la silice dopée par des nanoparticules de silicium ou encore le "bonding" de semi-conducteurs III-V. Par rapport à ces différentes

---

options, le système GaN : TR<sup>3+</sup> présente l'avantage considérable de permettre d'envisager la réalisation de lasers dans une grande gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet au proche infrarouge.



---

## Bibliographie :

---



- [Akasaki1976] I. Akasaki, I. Hayashi, "Research on blue emitting devices", *Ind. Sci. Technol.* **17**, 48–52 (1976) (in Japanese).
- [Akasaki1992] I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide, K. Manabe, "GaN-based ultraviolet/blue light emitting devices", *Inst. Phys. Conf. Ser.* **129**, 851–856 (1992).
- [Akasaki1996] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, H. Amano, "Shortest wavelength semiconductor laser diode", *Electronics Letters*, **32**, 1105–1106 (1996).
- [Akasaki2002] I. Akasaki, "Nitride semiconductors-impact on the future world", *Journal of Crystal Growth*, **237-239**, 905-911 (2002).
- [Alfrey1955] G.F. Alfrey, J.B. Taylor, "Electroluminescence in Single Crystals of Zinc Sulphide", *Proceedings of the Physical Society*, **68**, 775 (1955).
- [Allen1986] J.W. Allen, S.G. Ayling, "On the possibility of obtaining hot-electron distribution functions from the electroluminescence of rare earth-doped crystals", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **19**, L369 (1986).
- [Alshawa1994] A.K. Alshawa, H.J. Lozykowski, "AC electroluminescence of ZnS:Tm", *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 1070 (1994).
- [Alves1999] E. Alves, M.F. da Silva, J.C. Soares, J. Bartels, R. Vianden, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, "RBS lattice site location and damage recovery studies in GaN", *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductors Research*, **4S1**, G11.2 (1999)
- [Alves2001a] E. Alves, T. Monteiro, J. Soares, L. Santos, M.F. da Silva, J.C. Soares, W. Lojkowski, D. Kolesnikov, R. Vianden, J.G. Correia, "High temperature annealing of Er implanted GaN", *Materials Science and Engineering B*, **81**, 132–135 (2001).
- [Alves2001b] E.J. Alves, C. Liu, M.F. da Silva, J.C. Soares, R. Correia, T. Monteiro, "Doping of GaN by ion implantation", *Materials Research Society Symposium Proceeding*, **647**, O13.4 (2001).

- [Alves2002] E. Alves, N.P. Barradas, T. Monteiro, R. Correia, U. Kreissig, "Ion beam studies of MBE grown GaN films on (111) silicon substrates", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **188**, 73–77 (2002).
- [Alves2003] E. Alves, U. Wahl, M.R. Correia, S. Pereira, B. De Vries, A. Vantomme, "Annealing behavior and lattice site location of Er implanted InGaN", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **206**, 1042–1046 (2003).
- [Amano1986] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of high quality GaN film using AlN buffer layer", *Applied Physics Letters*, **48**, 353-355 (1986).
- [Amano1989] H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu, I.Akasaki, "P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)", *Japanese Journal of Applied Physics*, **28**, L2112-L2114 (1989).
- [Ambacher1998] O.Ambacher, "Growth and applications of Group III-nitrides", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **31**, 2653 (1998).
- [Andreev2004] T. Andreev, Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, A. Farchi, M. Tanaka, O. Oda, Le Si Dang, B. Daudin, "Optical and structural properties of rare earth doped GaN quantum dots", *Superlattices and Microstructures*, **36**, 707–712 (2004).
- [Andreev2006a] T. Andreev, N. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, D. Le Si Dang, B. Daudin, "Optical transitions in  $\text{Eu}^{3+}$  ions in GaN:Eu grown by molecular beam epitaxy", *Physical Review B*, **73**, 195203 (2006).
- [Andreev2006b] T. Andreev, N.Q. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, D. Le Si Dang, B. Daudin, B. Gayral, "Optical study of excitation and desexcitation of Tm in GaN quantum dots", *Physical Review B*, **74**, 155310 (2006).
- [Andreev2006c] T. Andreev, "Growth and optical properties of GaN and InGaN quantum dots doped with rare earth ions", these de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2006).

- [Aszodi1985] G. Aszodi, J. Weber, Cuihlein, L. Pu-Lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider, J. Windscheif, "Zeeman analysis of the Yb luminescence in indium phosphide", *Physical Review B*, **31**, 7767 (1985).
- [Audren2007] A. Audren, "Effets d'irradiation et diffusion des produits de fission (césium et iode) dans le carbure de silicium", Université de Caen (2007).
- [Auzel1966] F. Auzel "Application des transferts d'énergie résonnants à l'effet laser de verres dopés avec Er<sup>3+</sup>", *Compte-rendu Académie des Sciences Paris*, 262, 1016 (1966).
- [Auzel1973] F. Auzel, "Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfers", *Proceedings of IEEE*, **61**, 758-786 (1973).
- [Auzel1998] F. Auzel, "Propriétés optiques des terres rares", *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [Ayling1987] S.G. Ayling, J.W. Allen, "Auger quenching of luminescence in ZnSe:Mn", *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **20**, 4251 (1987).
- [Baldereschi1972] A. Baldereschi and J. J. Hopfield, "Binding to Isoelectronic Impurities in Semiconductors", *Physical Review Letters*, **28**, 171 (1972).
- [Bang2001] H. Bang, S. Morishima, Z. Li, K. Akimoto, M. Nomura, E. Yagi, "Incorporation site of Tb in GaN studied by Rutherford-backscattering ion channelling measurements and x-ray absorption fine-structure analysis", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, 10837-10843 (2001).
- [Bang2002] H. Bang, S. Morishima, Z. Li, K. Akimoto, M. Nomura, E. Yagi, "MBE growth of Eu- or Tb-doped GaN and its optical properties", *Journal of Crystal Growth*, **237–239**, 1027–1031 (2002).
- [Bang2004] H. Bang, S. Morishima, J. Sawahata, J. Seo, M. Takiguchi, M. Tsunemi, K. Akimoto, M. Nomura, "Concentration quenching of Eu-related luminescence in Eu-doped GaN", *Applied Physics Letters*, **85**, 227 (2004).

- [Baraff1964] G.A. Baraff, "Maximum anisotropy approximation for calculating electron distribution; Application to high field transport in semiconductors", *Physical Review*, **133**, A26 (1964).
- [Barrow1984] W.A. Barrow, R.E. Coover, C.N. King, "Strontium Sulphide: The Host for a New High-Efficiency Thin-Film EL Blue Phosphor", *Digest of the 1984 SID International Symposium*, **15**, 249 (1974).
- [Benyattou1991] T. Benyattou, D. Seghier, G. Guillot, R. Moncorgé, P. Galtier, M.N. Charasse, "Time-resolved photoluminescence spectroscopy from erbium-doped Ga<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>As", *Applied Physics Letters*, **58**, 2132 (1991).
- [Bhattacharyya1993] K. Bhattacharyya, S. M. Goodnick, J. F. Wager, "Monte Carlo simulation of electron transport in alternating-current thin-film electroluminescent devices", *Journal of Applied Physics*, **73**, 3125 (1993).
- [Bird1989] J.R. Bird and J.S. Williams, "Ion beams for materials analysis", Academic Press, Marrickville, 1989.
- [Birkhahn1999a] R. H. Birkhahn, R. Hudgins, D. S. Lee, B.K. Lee, A. J. Steckl, A. Saleh, R. G. Wilson, J. M. Zavada, "Optical and structural properties of Er<sup>3+</sup>-doped GaN grown by MBE", *Materials Research Society Journal of Nitride Semiconductors Research*, **4S1**, G3.80 (1999).
- [Birkhahn1999b] R. Birkhahn, M. Garter, A. J. Steckl, "Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Pr-doped GaN on Si substrates", *Applied Physics Letters*, **74**, 2161 (1999).
- [Boyn1988] R. Boyn, "4f-4f luminescence of Rare-earth centers in II-VI compounds", *Physica Status Solidi (b)*, **148**, 11 (1988).
- [Braud1999] A. Braud, "Caractéristiques spectroscopiques et émission laser de l'ion Tm<sup>3+</sup> à 1.5 µm dans les fluorures", thèse de doctorat, Université de Caen (1999).

- [Braud2003] A. Braud, J.L. Doualan, R. Moncorgé, B. Pipeleers, A. Vantomme, "Er-defect complexes and isolated Er center spectroscopy in Er-implanted GaN", *Materials Science and Engineering B*, **105**, 101-105 (2003).
- [Bringuier1991] E. Bringuier, "Impact excitation in ZnS-type electroluminescence", *Journal of Applied Physics*, **70**, 4505 (1991).
- [Calleja2000] E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, F. J. Sanchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Munoz, U. Jahn and K. Ploog, "Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy", *Physical Review B*, **62**, 16826 (2000).
- [Carnall1978] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, "Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>", Rapport, Argonne National Laboratory (1978).
- [Chang1994] S. J. Chang, K. Takahei, "Studies of GaAs:Er impact excited electroluminescence devices", *Applied Physics Letters*, **65**, 433 (1994).
- [Citrin2000] P. H. Citrin, P. A. Northrup, R. Birkhahn, A. J. Steckl, "Local structure and bonding of Er in GaN: A contrast with Er in Si", *Applied Physics Letters*, **76**, 2865 (2000).
- [Citrin2001] P.H. Citrin, D.R. Hamann, P.A. Northrup, "Erbium in Si and GaN: extended versus point defects", *Physica B*, **308–310**, 369–373(2001).
- [Coffa1993] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzò, V. Bellani, A. Carnera, C. Spinella, "Optical activation and excitation mechanisms of Er implanted in Si", *Physical Review B*, **48**, 11782 (1993).
- [Crowder1969] B.L. Crowder, R.S. Title, G.D. Pettit, "EPR and Luminescence Studies of Er<sup>+3</sup> in Acceptor-Doped ZnTe", *Physical Review*, **181**, 567 (1969).
- [d'Orléans2003] C. d'Orléans, "Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I (2003).

- [Danger1994] T. Danger, J. Koetke, R. Brede, E. Heumann, G. Huber, B. H. T. Chai, "Spectroscopy and green upconversion laser emission of Er<sup>3+</sup>-doped crystals at room temperature", *Journal of Applied Physics*, **76**, 1413 (1994)
- [Daudin2005] B. Daudin et Y. Hori, "Boîtes quantiques dopées avec des ions de terres rares pour l'émission de lumière visible", *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [Davydov2002] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, "Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Bandgap", *Physica Status Solidi (b)*, **229**, R1 (2002).
- [DeVries2004] B. De Vries, V. Matias, A. Vantomme, U. Wahl, E. M. C. Rita, E. Alves, A. M. L. Lopes, J. G. Correia and The ISOLDE Collaboration, "Influence of O and C co-implantation on the lattice site of Er in GaN", *Applied Physics Letters*, **84**, 4304 (2004).
- [DeVries2006] B. De Vries, "Lattice site location of impurities in group III nitrides using emission channeling", thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (KUL), Louvain (2006).
- [Destriau1936] G. Destriau, "Recherches sur les scintillations des sulfures de zinc aux rayons  $\alpha$ ", *Journal de chimie Physique*, **33**, 587 (1936).
- [Diale2005] M. Diale, F.D. Auret, N.G. van der Berg, R.Q. Odendaal, W.D. Roos, "Analysis of GaN cleaning procedures", *Applied Surface Science*, **246**, 279 (2005).
- [DiBartolo1968] B. Di Bartolo, "Optical interactions in solids", Wiley, New-York (1968).
- [Dingle1971] R. Dingle, K.L. Shaklee, R.F. Leheny, R.B. Zetterstorm, "Stimulated emission and laser action in gallium nitride", *Applied Physics Letters*, **19**, 5-7 (1971).
- [Dieorlf2004a] V. Dierolf, C. Sandmann, J. Zavada, P. Chow, B. Hertog, "Site-selective spectroscopy of Er in GaN", *Journal of Applied Physics*, **95**, 5464 (2004).

- [Dierolf2004b] V. Dierolf, Z. Fleischman, and C. Sandmann, C. Munasinghe and A. Steckl, "Site Selective Spectroscopy of Eu-doped GaN", CLEO Baltimore-May (2005).
- [Dorenbos2006] P. Dorenbos, E. Van der Kolk, "Location of lanthanide impurity levels in the III-V semiconductor GaN", Applied Physics Letters, **89**, 061122 (2006).
- [Ennen1985] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, J. Schneider, "1.54- $\mu$ m electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxy", Applied Physics Letters, **46**, 381 (1985).
- [Ennen1987] H. Ennen, J. Wagner, H.D. Muller, R.S. Smith, "Photoluminescence excitation measurements on GaAs:Er grown by MBE", Journal of Applied Physics, **61**, 4877 (1987).
- [Fan1996] Z. Fan, S.N. Mohammad, W. Kim, Ö. Aktas, A.E. Botchkarev, H. Morkoç, "Very low resistance multilayer Ohmic contact to *n*-GaN", Applied Physics Letters, **68**, 1672 (1996).
- [Favennec1989] P.N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, Y. Le Guillou, "Luminescence of Erbium implanted in various semiconductors: IV, III-V and II-VI materials", Electronics Letters, **25**, 718 (1989).
- [Fichter1907] F. Fichter, "Über Aluminiumnitrid", Zeitschrift für anorganische Chemie, **54**, 322-327 (1907).
- [Filhol2004] J-S Filhol, R. Jones, M. J. Shaw, P. R. Briddon, "Structure and electrical activity of rare-earth dopants in GaN", Applied Physics Letters, **84**, 2841 (2004).
- [Franzo1994] G. Franzò and F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera, "Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si", Applied Physics Letters, **64**, 2235 (1994).
- [Franzo1999] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, "Understanding and control of the erbium non-radiative de-excitation processes in silicon", Journal of Luminescence, **80**, 19-28 (1999).
- [Forcales2004] M. Forcales, "Two-color spectroscopy of energy transfers in Si:Er", Thèse de doctorat, Université d'Amsterdam (2004).

- [Fuhs1997] W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M. S. Bresler, O. B. Gusev, A. N. Kuznetsov, V. Kh. Kudoyarova, E. I. Terukov, and I. N. Yassievich, "Excitation and temperature quenching of Er-induced luminescence in a-Si:H(Er) ", *Physical Review B*, **56**, 9545 (1997).
- [Fujii2004] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, S. Hayashi, "Coexistence of two different energy transfer processes in SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals and Er", *Journal of Applied Physics*, **95**, 272 (2004).
- [Ganem2002] J. Ganem, J. Crawford, P. Schmidt, N. W. Jenkins, S. R. Bowman, "Thulium cross-relaxation in a low phonon energy crystalline host", *Physical Review B*, **66**, 245101 (2002).
- [Garter1999] M. Garter, J. Scofield, R. Birkhahn, A. J. Steckl, "Visible and infrared rare-earth-activated electroluminescence from indium tin oxide Schottky diodes to GaN:Er on Si", *Applied Physics Letters*, **74**, 182 (1999).
- [Garter2002] M.J. Garter, A.J. Steckl, "Temperature Behavior of Visible and Infrared Electroluminescent Devices Fabricated on Erbium-Doped GaN", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **49**, 48 (2002).
- [Gloux2006] F. Gloux, T. Wojtowicz, P. Ruterana, K. Lorenz, E. Alves, "Transmission electron microscopy investigation of the structural damage formed in GaN by medium range energy rare earth ion implantation", *Journal of Applied Physics*, **100**, 073520 (2006).
- [Godlewski1992] M. Godlewski and K. Swiatek, "Excitonic processes in II–VI compounds doped with transition metal and rare earth impurities", *Journal of crystal growth*, **117**, 634 (1992).
- [Godlewski1995] M. Godlewski, A. Kozanecki, J. P. Bergman, B. Monemar, "Excitation and relaxation of Yb<sup>3+</sup> in InPAs and InP", *Applied Physics Letters*, **66**, 493 (1995).
- [Godlewski2000] M. Godlewski, A.J. Zakrzewski, V.Y. Ivanov, "Auger-type excitation and de-excitation processes in rare earth and transition metal doped semiconductors", *Journal of Alloys and Compounds*, **300-301**, 23 (2000).

- [Gourbilleau2007] F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon, R. Rizk , "Effects of Si nanocluster size and carrier–Er interaction distance on the efficiency of energy transfer", *Journal of Luminescence*, **126**, 581–589 (2007).
- [Green2001] M.A. Green, J.Zhao, A. Wang, P.J. Reece, M. Gal, "Efficient silicon light-emitting diodes", *Nature*, **412**, 805 (2001).
- [Gregorkiewicz2000] T. Gregorkiewicz, D.T.X. Thao, J.M. Langer, H.H.P.Th. Bekman, M.S. Bresler, J. Michel, L.C. Kimerling, "Energy transfer between shallow centers and rare-earth ion cores: Er<sup>3+</sup> ion in silicon", *Physical Review B*, **61**, 5369 (2000).
- [Guillot2006] F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, D. Le Si Dang, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, M. Tanaka, "Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths", *Journal of Applied Physics*, **100**, 044326 (2006).
- [Gusev2001] O. B. Gusev, M. S. Bresler, P. E. Pak, I. N. Yassievich, M. Forcales, N. Q. Vinh, T. Gregorkiewicz, "Excitation cross section of erbium in semiconductor matrices under optical pumping", *Physical Review B*, **64**, 075302 (2001).
- [Hamelin2000] N. Hamelin, P.G. Kik, J.F. Suyver, K. Kikoin, A. Polman, A. Schönecker, F.W. Saris, "Energy backtransfer and infrared photoresponse in erbium-doped silicon *p–n* diodes", *Journal of Applied Physics*, **88**, 5381-5387 (2000).
- [Harima1999] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, M. Ishida, M. Taneya, "Local vibrational modes as a probe of activation process in *p*-type GaN", *Applied Physics Letters*, **75**, 1383 (1999).
- [Harris1995] C.I. Harris, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki, "Exciton lifetimes in GaN and GaInN", *Applied Physics Letters*, **67**, 840 (1995).
- [Haydl1985] W.H. Haydl, H.D. Müller, H. Ennen, W. Körber, K.W. Benz, "Ytterbium-doped InP light-emitting diode at 1.0  $\mu\text{m}$ ", *Applied Physics Letters*, **46**, 870 (1985).

- [Heikenfeld1999] J. Heikenfeld, M. Garter, D.S. Lee, R. Birkhahn, A.J. Steckl, "Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Eu-doped GaN", *Applied Physics Letters*, **75**, 1189 (1999).
- [Heikenfeld2000] J. Heikenfeld, A. J. Steckl, "Alternating current thin-film electroluminescence of GaN:Er", *Applied Physics Letters*, **77**, 3520 (2000).
- [Heikenfeld2002] J. Heikenfeld, A. J. Steckl, "Rare-Earth-Doped GaN Switchable Color Electroluminescent Devices", *IEEE Transactions on electron devices*, **49**, 1545 (2002)
- [Heikenfeld2004] J. Heikenfeld, A. J. Steckl, "Fabrication and performance characteristics of black-dielectric electroluminescent 160 x 80-pixel displays", *Journal of the SID*, 12/1 (2004).
- [Hemmati1989] H. Hemmati, "2.07  $\mu\text{m}$  CW diode-laser-pumped Tm,Ho:YLiF<sub>4</sub> room-temperature laser," *Optics Letters*, **14**, 435 (1989).
- [Henderson1989] B. Henderson and G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of inorganic solids", Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [Hofsäss1984] H. Hofsäss, G. Lindner, E. Recknagel, Th. Wichert, "Channeling of conversion electrons from radioactive impurities for analysis of atomic structures in solids", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **2**, 13 (1984).
- [Homewood2005] K.P. Homewood, M.A. Lourenço, "Light from Si via dislocation loops", *Materials Today*, **8**, 34 (2005).
- [Hommerich2003] U. Hömmerich, E. E. Nyein, D.S. Lee, J. Heikenfeld, A.J. Steckl, J.M. Zavada, "Photoluminescence studies of rare earth (Er, Eu, Tm) in situ doped GaN", *Materials Science and Engineering B*, **105**, 91–96 (2003).
- [Horikoshi1993] Y. Horikoshi, "Migration-enhanced epitaxy of GaAs and AlGaAs", *Semiconductor Science and Technology*, **8**, 1032-1051 (1993).

- [Hui2003] R. Hui, Y. Wan, J. Li, S.X. Jin, J.Y. Lin, H.X. Jiang, "Birefringence of GaN/AlGaN optical waveguides", *Applied Physics Letters*, **83**, 1698 (2003).
- [Inkson1981] J.C. Inkson, "Deep impurities in semiconductors: II. The optical cross section", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **14**, 1093 (1981).
- [Inoguchi1967] T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakihara, Y. Nakata, M. Yoshida, "Stable High Brightness Thin-Film Electroluminescent Panels", *Digest of the 1974 SID International Symposium*, **5**, 84 (1974).
- [Inokuti1965] M. Inokuti, F. Hirayama, "Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence", *Journal of Chemical Physics*, **43**, 1978 (1965).
- [Ishizumi2006] A. Ishizumi, J. Sawahata, K. Akimoto, Y. Kanemitsu, "Origin of efficient luminescence from GaN:Eu<sup>3+</sup> epitaxial films revealed by microscopic photoluminescence imaging spectroscopy", *Applied Physics Letters*, **89**, 191908 (2006).
- [Isshiki1991] H. Isshiki, H. Kobayashi, S. Yugo, T. Kimura, T. Ikoma, "Impact excitation of the erbium-related 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence peak in erbium-doped InP", *Applied Physics Letters*, **58**, 484 (1991).
- [Jiang1994] X.Y. Jiang, Z.L. Zhang, W.M. Zhao, Z.G. Lui, S.H. Xu, "A quantitative evaluation of the excitation mechanism of Tm<sup>3+</sup> in a ZnS thin film", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**, 3279 (1994).
- [Jayapalan1998] J. Jayapalan, B.J. Skromme, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, "Optical spectroscopy of Si-related donor and acceptor levels in Si-doped GaN grown by hydride vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters*, **73**, 1188 (1998).
- [Johnson1932] W.C. Johnson, J.B. Parsons, and M.C. Crew, "Nitrogen compounds of gallium III", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **36**, 2651 (1932).
- [Jørgensen1971] C.K. Jørgensen, "Modern aspects of ligand field theory", North-Holland Publishing Co (1971)

- [Judd1962] B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", *Physical Review*, **127**, 750-761 (1962).
- [Kaminskii1981] A.A. Kaminskii, "Laser Crystals", Springer Berlin Heidelberg New York, 1981.
- [Katchkanov2004] V. Katchkanov, J.F.W. Mosselmans, S. Dalmaso, K.P. O'Donnell, S. Hernandez, K. Wang, R.W. Martin, O. Briot, N. Rousseau, G. Halambalakis, K. Lorenz, E. Alves, "Extended X-ray absorption fine structure studies of thulium doped GaN epilayers", *Superlattices and Microstructures*, **36**, 729–736 (2004).
- [Katchkanov2006] S. Katchkanov, "Structural properties of luminescent nitride semiconductors", thèse de doctorat, University of Strathclyde, Glasgow (Ecosse), 2006.
- [Kenyon2002] A.J. Kenyon, "Recent developpements in rare-earth doped materials for optoelectronics", *Progress in Quantum Electronics*, **26**, 225 (2002).
- [Kenyon2005] A.J. Kenyon, "Erbium in silicon", *Semiconductor Science and technology*, **20**, R65-R84 (2005).
- [Kik2000] P.G. Kik, A. Polman, "Exciton-erbium interactions in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>", *Journal of Applied Physics*, **88**, 1992 (2000).
- [Kim1997a] S. Kim, S.J. Rhee, D.A. Turnbull, E.E. Reuter, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, "Observation of multiple Er<sup>3+</sup> sites in Er-implanted GaN by site-selective photoluminescence excitation spectroscopy", *Applied Physics Letters*, **71**, 231 (1997).
- [Kim1997b] S. Kim, S.J. Rhee, D.A. Turnbull, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, P.B. Klein, "Trap-mediated excitation of Er<sup>3+</sup> photoluminescence in Er-implanted GaN", *Applied Physics Letters*, **71**, 2662 (1997).
- [Kim1999] S. Kim, S.J. Rhee, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, "Annealing Studies of Photoluminescence Spectra from Multiple Er<sup>3+</sup> Centers in Er-Implanted GaN", *Journal of Electronic Materials*, **28**, 266 (1999).

- [Kim2000] S. Kim, S.J. Rhee, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, "Selective enhancement of 1540 nm Er<sup>3+</sup> emission centers in Er-implanted GaN by Mg codoping", *Applied Physics Letters*, **76**, 2403 (2000).
- [Kim2001] S. Kim, R.L. Henry, A.E. Wickenden, D.D. Koleske, S. J. Rhee, J.O. White, J.M. Myoung, K. Kim, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, "Effects of material growth technique and Mg doping on Er<sup>3+</sup> photoluminescence in Er-implanted GaN", *Journal of Applied Physics*, **90**, 252 (2001).
- [Kim2003] J.H. Kim, M.R. Davidson, P.H. Holloway, "Electroluminescence from Tm-doped GaN deposited by radio-frequency planar magnetron sputtering", *Applied Physics Letters*, **83**, 4747 (2003).
- [Kim2004] J.H. Kim, P.H. Holloway, "Room-temperature photoluminescence and electroluminescence properties of sputter-grown gallium nitride doped with europium", *Journal of Applied Physics*, **95**, 4787 (2004).
- [Kimura1994] T. Kimura, H. Isshiki, H. Ishida, S. Yugo, R. Saito, T. Ikoma, "Time-resolved study on the impact excitation and quenching processes of the 1.54  $\mu\text{m}$  electroluminescence emission of Er ions in InP", *Journal of Applied Physics*, **76**, 3714 (1994).
- [Klein1984] P.B. Klein, J.E. Furneaux, R.L. Henry, "Time dependent photoluminescence in InP:Fe", *Physical Review B*, **29**, 1947 (1984).
- [Klik2002] M.A.J. Klik, T. Gregorkiewicz, I.V. Bradley, J-P.R. Wells, "Optically induced deexcitation of rare earth ions in a semiconductor matrix", *Physical Review Letters*, **89**, 227401 (2002).
- [Klik2004] M. Klik, "Energy transfer processes in optically doped matrices: a spectroscopical approach", Thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, 2004.
- [Kocher-Oberlehner2003] G. Kocher-Oberlehner, W. Jantsch, L. Palmetshofer, A. Ulyashin, "On the influence of hydrogen on the erbium-related luminescence in silicon", *Applied Physics Letters*, **83**, 623 (2003).

- [Kolnik1997] J. Kolnik, I.H. Oguzman, K.F. Brennan, R.Wang, P.P. Ruden, "Monte Carlo calculation of electron initiated impact ionization in bulk zinc-blende and wurtzite GaN", *Journal of Applied Physics*, **81**, 726 (1997).
- [Korona2002] K.P. Korona, "Dynamics of excitonic recombination and interactions in homoepitaxial GaN", *Physical Review B*, **65**, 235312 (2002).
- [Krivolapchyuk2006] V.V. Krivolapchyuk, M.M. Mezdrogina, Yu.V. Kozhanova, S.N. Rodin, "Sensitization of Luminescence of Wurtzite GaN Crystals Doped with Eu and the Additionally Introduced Zn impurity", *Semiconductors*, **40**, 1007 (2006).
- [Krupka1972] D.C. Krupka, "Hot-electron impact excitation of  $Tb^{3+}$  luminescence in  $ZnS:Tb^{3+}$  thin films", *Journal of Applied Physics*, **43**, 476 (1972).
- [Kucheyev2001] S.O. Kucheyev, J.S. Williamsa, S.J. Pearton, "Ion implantation into GaN", *Materials Science and Engineering*, **33**, 51-107 (2001).
- [Lambert1988] B. Lambert, Y. Toudic, G. Grandpierre, A. Ruppert, A. Le Corre, "Electrical activity of  $Yb^{3+}$  in InP", *Electronics Letters*, **24**, 1446 (1988).
- [Langer 1974] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, B. Krukowska-Fulde, U. Piekara, "Shallow donor states in semiconducting  $CdF_2$ ", *Physica Status Solidi (b)*, **66**, 537 (1974).
- [Langer1984] J.M. Langer, L. Van Hong, " $Gd^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  luminescence quenching by the Auger effect in  $CdF_2$  crystals", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **17**, L923 (1984).
- [Lee2001] D.S. Lee, J. Heikenfeld, A.J. Steckl, Hommerich, J.T. Seo, A. Braud, J. Zavada, "Optimum Er concentration for in situ doped GaN visible and infrared luminescence", *Applied Physics Letters*, **79**, 719 (2001).
- [Lee2002a] D.S. Lee, "Growth and mechanisms for rare-earth-doped GaN electroluminescent devices (ELDs) ", thèse de doctorat, Université de Cincinnati, 2002.

- [Lee2002b] D.S. Lee, J. Heikenfeld, A.J. Steckl, "Growth-temperature dependence of Er-doped GaN luminescent thin films", *Applied Physics Letters*, **80**, 344 (2002).
- [Lee2002c] D.S. Lee, A.J. Steckl, "Ga flux dependence of Er-doped GaN luminescent thin films", *Applied Physics Letters*, **80**, 728 (2002).
- [Lee2002d] D.S. Lee, A.J. Steckl, "Lateral color integration on rare-earth-doped GaN electroluminescent thin films", *Applied Physics Letters*, **80**, 1888 (2002).
- [Lee2003] D.S. Lee, A.J. Steckl, "Enhanced blue emission from Tm-doped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  electroluminescent thin films", *Applied Physics Letters*, **83**, 2094 (2003).
- [Lee2004] C.W. Lee, H.O. Everitt, D.S. Lee, A.J. Steckl, J.M. Zavada, "Temperature dependence of energy transfer mechanisms in Eu-doped GaN", *Journal of Applied Physics*, **95**, 7717 (2004).
- [Lhomer1991] C. Lhomer, "Propriétés électriques et optiques des terres rares (Er, Yb) dans les semiconducteurs III-V. Mécanismes d'excitation de la luminescence.", Thèse de doctorat, INSA Rennes (1991).
- [Li2002] Z. Li, H. Bang, G. Piao, J. Sawahata, K. Akimoto, "Growth of Eu-doped GaN by gas source molecular beam epitaxy and its optical properties", *Journal of Crystal Growth*, **240**, 382 (2002).
- [Liu2004] Q.L. Liu, Y. Bando, F.F. Xu, C.C. Tang, "Effect of growth temperature on morphology, structure and luminescence of Eu-doped GaN thin films", *Applied Physics Letters*, **85**, 4890 (2004).
- [Liu2005]. G. Liu, B. Jacquier (Eds), "Spectroscopic properties of rare-earths in optical Materials", Springer Berlin Heidelberg New York, 2005. ISSN 0933-033X
- [Lombardo1995] S. Lombardo, S.U. Campisano, G.N. van den Hoven, A. Polman, "Erbium in oxygen-doped silicon: Electroluminescence", *Journal of Applied Physics*, **77**, 6504 (1995).

[Lorentz2000] K. Lorenz, R. Vianden, R. Birkhahn, A.J. Steckl, M.F. da Silva, J.C. Soares, E. Alves, "RBS/Channeling study of Er doped GaN films grown by MBE on Si (111) substrates", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **161-163**, 946-951 (2000).

[Lorentz2003] K. Lorenz, E. Alves, U. Wahl, T. Monteiro, S. Dalmaso, R.W. Martin, K.P. O'Donnell, R. Vianden, "Implantation and annealing studies of Tm-implanted GaN", Materials Science and Engineering B, **105**, 97–100 (2003).

[Lorentz2004a] K. Lorenz, U. Wahl, E. Alves, T. Wojtowicz, P. Ruterana, S. Ruffenach, O. Briot, "Amorphisation of GaN during processing with rare earth ion beams", Superlattices and Microstructures, **36**, 737–745, (2004)

[Lorentz2004b] K. Lorenz, U. Wahl, E. Alves, S. Dalmaso, R.W. Martin, K. P. O'Donnell, S. Ruffenach and O. Briot, "High-temperature annealing and optical activation of Eu-implanted GaN", Applied Physics Letters, **85**, 2712 (2004).

[Lorentz2007] K. Lorenz, E. Alves, T. Monteiro, A. Cruz, M. Peres, "Structural and optical characterisation of Eu implanted  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **257**, 307–310 (2007).

[Lossev1928] O.V. Lossev, "Luminous carborundum detector and detection effect and oscillations with crystals", Philosophical Magazine, **6**, 1024 (1928).

[Lozykowski1993a] H.J. Lozykowski, "Kinetics of luminescence of isoelectronic rare-earth ions in III-V semiconductors", Physical Review B, **48**, 17758 (1993).

[Lozykowski1993b] H.J. Lozykowski, A.K. Alshawa, G.S. Pomrenke, I. Brown, "Rare earth doped semiconductors", MRS Symposia Proceedings, **301**, 263, (1993).

[Lozykowski2000] H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak, J. Han, I.G. Brown, "Luminescence properties of GaN and  $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}/\text{GaN}$  superlattice doped with europium", Applied Physics Letters, **77**, 767 (2000).

[Lucca2004] A. Lucca, G. Debourg, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, "High-power diode-pumped  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$  femtosecond laser", *Optics Letters*, **29**, 2767-2769 (2004).

[Lucovski1965] G. Lucovsky, "On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors", *Solid State Communications*, **3**, 299 (1965).

[Magalhaes2007] S. Magalhaes, K. Lorenz, M. Peres, T. Monteiro, S. Tripathy, E. Alves, "Implantation of nanoporous GaN with Eu ions", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **257**, 328–331 (2007).

[Maiman1960] T.H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, **187**, 493-494 (1960).

[Manasevit1971] H.M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. I. Simpson, "The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials", *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1864–1868 (1971).

[Markmann1999] M. Markmann, E. Neufeld, A. Sticht, K. Brunner, G. Abstreiter, Ch. Buchal, "Enhancement of erbium photoluminescence by substitutional C alloying of Si", *Applied Physics Letters*, **75**, 2584 (1999).

[Maruska1969] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, "The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN", *Applied Physics Letters*, **15**, 327 (1969).

[Matsumoto1974] T. Matsumoto, M. Aoki, "Temperature dependence of photoluminescence from GaN", *Japanese Journal of Applied Physics* **13**, 1804–1807 (1974).

[Meijering2006] A. Meijerink, R. Wegh, P. Vergeer, T. Vlugt, "Photon management with lanthanides", *Optical Materials*, **28**, 575–581(2006).

[Monemar1980] B. Monemar, O. Lagerstedt, H.P. Gislason, "Properties of Zn-doped VPE-grown GaN. I. Luminescence data in relation to doping conditions", *Journal of Applied Physics*, **51**, 625 (1980).

[Monemar1998] B.Monemar, "Basic III-V research - past, present and future", *Journal of Crystal Growth*, **189-190**, 1 (1998).

[Monteiro2001a] T. Monteiro, J. Soares, M.R. Correia, E. Alves, "Green, red and infrared Er-related emission in implanted GaN:Er and GaN:Er,O samples", *Journal of Applied Physics*, **89**, 6183 (2001).

[Monteiro2001b] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, R.A. Sa Ferreira, L.D. Carlos, K. Lorenz, R. Vianden, E. Alves, "Photoluminescence and lattice location of Eu and Pr implanted GaN samples", *Physica B*, **308-310**, 22-25 (2001).

[Moore2002] W. J. Moore, J. A. Freitas, Jr., S. K. Lee, S. S. Park, J. Y. Han, "Magneto-optical studies of free-standing hydride-vapor-phase epitaxial GaN", *Physical Review B*, **65**, 081201 (2002).

[Moskalenko2004] A.S. Moskalenko, I.N. Yassievich, M. Forcales, M. Klik, T. Gregorkiewicz, "Terahertz-assisted excitation of the 1.5- $\mu\text{m}$  photoluminescence of Er in crystalline Si", *Physical Review B*, **70**, 155201 (2004).

[Munasinghe2005] C. Munasinghe, A. Steckl, E. Nyein, U. Hommerich, H. Peng, H. Everitt, Z. Fleischman, V. Dierolf and J. Zavada, "GaN:Eu Interrupted Growth Epitaxy (IGE): Thin Film Growth and Electroluminescent Devices", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **866**, V.3.1.1-12 (2005).

[Munasinghe2006] C. Munasinghe, A.J. Steckl, "GaN:Eu electroluminescent devices grown by interrupted growth epitaxy", *Thin Solid Films*, **496**, 636 (2006).

[Nagamoto1989] T. Nagamoto, T. Kuboyama, H. Minamino, O. Omoto, "Properties of  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  films prepared by MOVPE", *Japanese Journal of Applied Physics* **28**, L1334-L1336 (1989).

[Nakamura1991] S. Nakamura, "GaN growth using GaN buffer layer", *Japanese Journal of Applied Physics*, **30**, L1705-L1707 (1991).

- [Nakamura1992] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, "Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films", *Japanese Journal of Applied Physics*, **31**, L139–L142 (1992).
- [Nakamura1993] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, " $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  superlattices grown on GaN films", *Journal of Applied Physics*, **74**, 3911–3915 (1993).
- [Nakamura1994a] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, **64**, 1687–1689 (1994).
- [Nakamura1994b] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, "High-brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue-green light-emitting diodes", *Journal of Applied Physics*, **76**, 8189–8191 (1994).
- [Nakamura1995a] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, "High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures", *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**, L797–L799 (1995).
- [Nakamura1995b] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, "Superbright green InGaN SQW structure LEDs", *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**, L1332–L1335 (1995).
- [Nakamura1996a] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, "InGaIn-based multi-quantum-well-structure laser diodes", *Japanese Journal of Applied Physics*, **35**, L74–L76 (1996).
- [Nakamura1996b] S. Nakamura, "Characteristics of InGaIn multi-quantum-well-structure laser diodes", *Materials Research Society Proceedings*, **449**, 1135–1142 (1996).
- [Narukawa2006] Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, K. Deguchi, T. Yamada, T. Mukai, "Ultra-High Efficiency White Light Emitting Diodes", *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, L1084 (2006).

- [Needels1993] M. Needels, M. Schlüter, M. Lannoo, "Erbium point defects in silicon", *Physical Review B*, **47**, 15533 (1993).
- [Nyein2003] Ei Ei Nyein, U. Hommerich, J. Heikenfeld, D. S. Lee, A. J. Steckl, J. M. Zavada, "Spectral and time-resolved photoluminescence studies of Eu-doped GaN", *Applied Physics Letters*, **82**, 1655 (2003).
- [Ofelt1962] G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", *The Journal of Chemical Physics*, **37**, 511-520 (1962).
- [Ofuchi2006] H. Ofuchi, T. Nishiwaki, K. Takaba, K. Ogawa, M. Tabuchi, Y. Takeda, A. Wakahara, A. Yoshida, T. Ohshima, H. Ito, "Fluorescence EXAFS study on local structures around Eu atoms implanted in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ", *Physica B*, **376-377**, 496–498 (2006).
- [Ono1995] Y.A. Ono, "Electroluminescent displays", World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1995).
- [Pacifici2003] D. Pacifici, A. Irrera, G. Franzò, M. Miritello, F. Iacona, F. Priolo, "Erbium-doped Si nanocrystals: optical properties and electroluminescent devices", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **16**, 331 (2003).
- [Pankove1971] J.I. Pankove, E.A. Miller, J.E. Berkeyheiser, "GaN electroluminescent diodes", *RCA Rev.*, **32**, 383-392 (1971).
- [Palm1996] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, L.C. Kimerling, "Electroluminescence of erbium-doped silicon", *Physical Review B*, **54**, 17603 (1996).
- [Park2005] J.H. Park, A.J. Steckl, "Demonstration of a visible laser on silicon using Eu-doped GaN thin films", *Journal of Applied Physics*, **98**, 056108 (2005).
- [Park2006] J. H. Park, A. J. Steckl, "Site specific  $\text{Eu}^{3+}$  stimulated emission in GaN host", *Applied Physics Letters*, **88**, 011111 (2006).

- [Pearton1999] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren, "GaN: Processing, defects, and devices", *Journal of Applied Physics*, **86**, 1 (1999).
- [Peng2005] H.Y. Peng, C.W. Lee, H.O. Everitt, D.S. Lee, A.J. Steckl, J.M. Zavada, "Effect of optical excitation energy on the red luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  in GaN", *Applied Physics Letters*, **86**, 051110 (2005).
- [Peres2006] M. Peres, A. Cruz, M.J. Soares, A.J. Neves, T. Monteiro, K. Lorenz, E. Alves, "Optical and structural studies in Eu-implanted AlN films", *Superlattices and Microstructures*, **40**, 537–544 (2006).
- [Pidol2004] L. Pidot, "Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopé  $\text{Ce}^{3+}$ ", Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris (2004).
- [Pipeleers2003] B. Pipeleers, S.M. Hogg, A. Vantomme, "Influence of the implantation angle on the generation of defects for Er implanted GaN", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **206**, 95–98 (2003).
- [Pipeleers2005a] B. Pipeleers, "Defect accumulation in erbium implanted gallium nitride", thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (KUL), Louvain (2005).
- [Pipeleers2005b] B. Pipeleers, S.M. Hogg, A. Vantomme, "Defect accumulation during channeled erbium implantation into GaN", *Journal of Applied Physics*, **98**, 123504 (2005)
- [Piper1955a] W.W. Piper, F.E. Williams, "The mechanism of electroluminescence of zinc sulphide", *British Journal of Applied Physics*, **6**, 7 (1955).
- [Piper1955b] W.W. Piper, F.E. Williams, "Theory of electroluminescence", *Physical Review*, **98**, 1809 (1955).
- [Ponce1997] F.A. Ponce, D.P. Bour, "Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices", *Nature*, **386**, 351-359 (1997).

- [Poole1992] I. Poole, K.E. Singer, A.R. Peaker, A.C. Wright, "Growth and structural characterization of molecular beam epitaxial erbium-doped GaAs", *Journal of Crystal Growth*, **121**, 121 (1992).
- [Prezzi2005] D. Prezzi, T. A. G. Eberlein, R. Jones, and J. S. Filhol, J. Coutinho, M. J. Shaw, P. R. Briddon, "Electrical activity of Er and Er-O centers in silicon", *Physical Review B*, **71**, 245203 (2005).
- [Priolo1998] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Carnera, "Excitation and nonradiative deexcitation processes of Er<sup>3+</sup> in crystalline Si", *Physical Review B*, **57**, 4443 (1998).
- [Przybylinska1989] H. Przybylinska, K. Swiatek, A. Stapor, A. Suchocki, M. Godlewski, "Recombination processes in Yb-activated ZnS", *Physical Review B*, **40**, 1748 (1989).
- [Rack1998] P.D. Rack, P.H. Holloway, "The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays", *Materials Science and Engineering*, **R21**, 171 (1998).
- [Reshchikov2005] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, "Luminescence properties of defects in GaN", *Journal of Applied Physics*, **97**, 061301 (2005).
- [Rhee2001] S.J. Rhee, S. Kim, C.W. Sterner, J.O. White, S.G. Bishop, "Excimer laser annealing of Er-implanted GaN", *Journal of Applied Physics*, **90**, 2760 (2001).
- [Rolland1988] A. Rolland, A. Le Corre, P. N. Favennec, M. Gauneau, B. Lambert, D. Lecronier, H. Charidon, D. Moutonnet, C. Rochaix, "Erbium-doped GaAs light-emitting diode at 1.54  $\mu\text{m}$ ", *Electronics Letters*, **24**, 956 (1988).
- [Ronning2001] C. Ronning, E.P. Carlson, R.F. Davis, "Ion implantation into gallium nitride", *Physics Reports*, **351**, 349-385(2001)
- [Round1907] H.J. Round, "A note on carborundum", *Electrical world*, **19**, 309 (1907).

- [Russ1967] M.J. Russ, D.I. Kennedy, "The effects of double insulating layers on the electroluminescence of evaporated ZnS:Mn films", *Journal of the Electrochemical Society*, **114**, 1066 (1964).
- [Sawahata2005] J. Sawahata, H. Bang, J. Seo, K. Akimoto, "Optical processes of red emission from Eu doped GaN", *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**, 644 (2005).
- [Seo2001] S. Seo, J.H. Shin, "Erbium-exciton coupling and the excitation dynamics of Er<sup>3+</sup> in erbium-doped silicon-rich silicon oxide", *Applied Physics Letters*, **78**, 2709 (2001).
- [Shin1995] J. H. Shin, G. N. van den Hoven, A. Polman, "Direct experimental evidence for trap-state mediated excitation of Er<sup>3+</sup> in silicon", *Applied Physics Letters*, **67**, 377 (1995).
- [Shirakata2004] Sho Shirakata, Ryo Sasaki, Takashi Kataoka, "Photoluminescence of Eu-doped GaN thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *Applied Physics Letters*, **85**, 2247 (2004).
- [Smith1995] M. Smith, G. D. Chen, J. Z. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, A. Salvador, W. K. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, H. Morkoç, " Excitonic recombination in GaN grown by molecular beam epitaxy", *Applied Physics Letters*, **67**, 3387 (1995).
- [Smith1996] M. Smith, G. D. Chen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. Asif Khan, C. J. Sun, Q. Chen, J. W. Yang, "Free excitonic transitions in GaN, grown by metal-organic chemical-vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, **79**, 7001 (1996).
- [Snitzer1961] E. Snitzer, "Optical Maser Action of Nd<sup>3+</sup> in a Barium Crown Glass", *Physical Review Letters*, **7**, 444 - 446 (1961).
- [Song2004] S.F. Song, W.D. Chen, Jianjun Zhu, C.C. Hsu, "Dependence of implantation-induced damage with photoluminescence intensity in GaN:Er", *Journal of Crystal Growth*, **265**, 78–82 (2004).

- [Sorokin1962] P.P. Sorokin, M.J. Stevenson, J.R. Lankard, G.D. Pettit, "Spectroscopy and Optical Maser Action in  $\text{SrF}_2:\text{Sm}^{2+}$ ", *Physical Review*, **127**, 503 (1962)
- [Sporken1997] R. Sporken, C. Silien, F. Malengreau, K. Grigorov, R. Caudano, F. J. Sánchez, E. Calleja, E. Muñoz, B. Beaumont, P. Gibart, "XPS study of Au/GaN and Pt/GaN contacts", *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, **2**, 23 (1997).
- [Steckl1998a] A. J. Steckl, R. Birkhahn, "Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy", *Applied Physics Letters*, **73**, 1700 (1998).
- [Steckl1998b] A. J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn, J. Scofield, "Green electroluminescence from Er-doped GaN Schottky barrier diodes", *Applied Physics Letters*, **73**, 2450 (1998).
- [Steckl1999] A. J. Steckl, M. Garter, D. S. Lee, J. Heikenfeld, R. Birkhahn, "Blue emission from Tm-doped GaN electroluminescent devices", *Applied Physics Letters*, **75**, 2184 (1999).
- [Steckl2001a] A.J. Steckl, J. Heikenfeld, D.S. Lee, M. Garter, "Multiple color capability from rare earth-doped gallium nitride", *Materials Science and Engineering B*, **81**, 97 (2001).
- [Steckl2001b] A.J. Steckl, J. Heikenfeld, D.S. Lee, "Rare-Earth-Doped GaN Phosphors for Electroluminescent Displays", *Proceedings of the Emissive Displays Conference*, San Diego (2001).
- [Steckl2002a] A.J. Steckl, J.C. Heikenfeld, D.S. Lee, M.J. Garter, C.C. Baker, Y. Wang, R. Jones, "Rare-Earth-Doped GaN: growth, properties, and fabrication of electroluminescent devices", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **8**, 749 (2002).
- [Steckl2002b] D.S. Lee, A.J. Steckl, "Enhanced blue and green emission in rare-earth-doped GaN electroluminescent devices by optical photopumping", *Applied Physics Letters*, **81**, 2331 (2002).
- [Steckl2007] A.J. Steckl, J.H. Park, J.M. Zavada, "Prospects for rare earth doped GaN lasers on Si", *Materials Today*, **10**, 20 (2007).

- [Suchocki1989] A. Suchocki, J.M. Langer, "Auger effect in the  $Mn^{2+}$  luminescence of  $CdF_2:(Mn,Y)$  crystals", *Physical Review B*, **39**, 7905 (1989).
- [Sun1998] J.M. Sun, G.Z. Zhong, X.W. Fan, C.W. Zheng, G.O. Mueller and R. Mueller-Mach, "Electroluminescence from  $CaS:TmF_3$  film prepared by radio frequency magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics*, **83**, 3374 (1998).
- [Sun2005] J.M. Sun, W. Skorupa, T. Dekorsy, M. Helm, A.N. Nazarov, "On the mechanism of electroluminescence excitation in Er-doped  $SiO_2$  containing silicon nanoclusters", *Optical Materials*, **27**, 1050 (2005).
- [Swiatek1989] K. Swiatek, A. Suchocki, A. Stapor, L. Niinisto, M. Leskela, "Optical excitation and recombination mechanisms of  $Tb^{3+}$ -doped zinc sulphide thin films", *Physical Review B*, **66**, 6048 (1989).
- [Sze1981] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", John Wiley and Sons, Inc., 3<sup>e</sup> edition, 1981.
- [Taguchi1994] A. Taguchi, K. Takahei, Y. Horikoshi, "Multiphonon-assisted energy transfer between Yb 4f shell and InP host", *Journal of Applied Physics*, **76**, 7288 (1994).
- [Taguchi1998] A. Taguchi, K. Takahei, "Erbium in Si: Estimation of energy transfer rate and trap depth from temperature dependence of intra-4f shell luminescence", *Journal of Applied Physics*, **83**, 2800 (1998).
- [Takahei1989] K. Takahei, A. Taguchi, H. Nakagome, K. Uwai, P.S. Whitney, "Intra-4f-shell luminescence excitation and quenching mechanism of Yb in InP", *Journal of Applied Physics*, **66**, 4941 (1989).
- [Taniyasu2006] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres", *Nature*, **441**, 325-328 (2006).

[Thaik1997] M. Thaik, U. Hommerich, R. N. Schwartz and R. G. Wilson, J. M. Zavada, "Photoluminescence spectroscopy of erbium implanted gallium nitride", *Applied Physics Letters*, **71**, 2641 (1997).

[Thomas1965] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, C. J. Frosch, "Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide", *Physical Review Letters*, **15**, 857 (1965).

[Torvik1996] J.T. Torvik, R.J. Feuerstein, J.I. Pankove, C.H. Qiu, F. Namavar, "Electroluminescence from erbium and oxygen coimplanted GaN", *Applied Physics Letters*, **69**, 2098 (1996).

[Torvik1997] J. T. Torvik, R. J. Feuerstein, C. H. Qiu, J. I. Pankove, F. Namavar, "Photoluminescence excitation measurements on erbium implanted GaN", *Journal of Applied Physics*, **82**, 1824 (1997).

[Tsimperidis1998] I. Tsimperidis and T. Gregorkiewicz, H. H. P. Th. Bekman, C. J. G. M. Langerak, "Direct observation of the two-stage excitation mechanism of Er in Si", *Physical Review Letters*, **21**, 4748 (1998).

[VanDenHoven1995] G. N. van den Hoven, Jung H. Shin, A. Polman, S. Lombard, S. U. Campisano, "Erbium in oxygen-doped silicon: Optical excitation", *Journal of Applied Physics*, **78**, 2642 (1995).

[Vantomme2001] A. Vantomme, S.M. Hogg, M.F. Wu, B. Pipeleers, M. Swart, S. Goodman, D. Auret, K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens, K. Jacobs, I. Moerman, "Suppression of rare-earth implantation-induced damage in GaN", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **175-177**, 148 (2001]

[VanVleck1937] J.H. Van Vleck, "The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids", **41**, 67-80 (1937).

[Vetter2003] U. Vetter, "Lanthanide doped wide band gap semiconductors: intra-4f luminescence and lattice location studies", thèse de doctorat, Université de Göttingen, 2003.

- [Vrielinck2005] H. Vrielinck, I. Izeddin, V.Yu. Ivanov, T. Gregorkiewicz, F. Callens, D.S. Lee, A.J. Steckl, N.M. Khaidukov, "On 2.7  $\mu\text{m}$  emission from Er-doped large bandgap hosts", MRS Symposia Proceedings, **866**, 13 (2005).
- [Vurgaftman2001] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys", Journal of Applied Physics, **89**, 5816 (2001).
- [Vurgaftman2003] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors", Journal of Applied Physics, **94**, 3675 (2003).
- [Wahl1997] U. Wahl, A. Vantomme, J. De Wachter, R. Moons, and G. Langouche, J. G. Marques, J. G. Correia and ISOLDE Collaboration, "Direct Evidence for Tetrahedral Interstitial Er in Si", Physical Review Letters, **79**, 2069 (1997).
- [Wahl2000] U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J.P. Araujo, L. Peralta, J. G. Correia and the ISOLDE Collaboration, "Emission channeling studies of Pr in GaN", Journal of Applied Physics, **88**, 1319 (2000).
- [Wahl2003] U. Wahl, E. Alves, K. Lorenz, J.G. Correia, T. Monteiro, B. De Vries, A. Vantomme, R. Vianden, "Lattice location and optical activation of rare earth implanted GaN", Materials Science and Engineering B, **105**, 132–140 (2003).
- [Wang1994a] X.Z. Wang, B.W. Wessels, "Effect of free carriers on the luminescence of InP:Er", Applied Physics Letters, **65**, 845 (1994).
- [Wang1994b] X. Z. Wang, B. W. Wessels, "Electroluminescence from Er-doped GaP", Applied Physics Letters, **65**, 584 (1994).
- [Wang2003] Y. Q. Wang and A. J. Steckl, "Three-color integration on rare-earth-doped GaN electroluminescent thin films", Applied Physics Letters, **82**, 502 (2003).
- [Wang2005] K. Wang, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, V. Katchkanov, E. Nogales, K. Lorenz, E. Alves, S. Ruffenach, O. Briot, "Selectively excited photoluminescence from Eu-implanted GaN", Applied Physics Letters, **87**, 112107 (2005).

[Williams1998] J.S. Williams, "Ion implantation of semiconductors", *Materials Science and Engineering A*, **253**, 8–15(1998).

[Wojdak2004] M. Wojdak, A. Braud, J.L. Doualan, R. Moncorgé, B. Pipeleers, A. Vantomme, O. Briot, "Mutual quenching of Er<sup>3+</sup> photoluminescence under two laser excitation in GaN:Er", *Superlattices and Microstructures*, **36**, 755 (2004).

[Wojtowicz2006] T. Wójtowicz, F. Gloux, P. Ruterana, G. Nouet, L. Bodiou, A. Braud, K. Lorenz, E. Alves, "Structure and role of ultrathin AlN layers for improving optical activation of rare earth implanted GaN", *Physica status solidi (b)*, **243**, 1541–1544 (2006).

[Wruck2001] D Wruck, K Lorenz, R Vianden, B Reinhold, H-E Mahnke, J M Baranowski, K Pakula, L Parthier, F Henneberger, "Extended x-ray absorption fine structure and photoluminescence study of Er-implanted GaN films", *Semiconductors Science and Technology*, **16**, L77–L80 (2001).

[Yamada2006] T. Yamada, H. Nanbu, H. Yamane, K. Kohiro, Y. Tsuchida, "Europium-Doped Gallium Nitride Prepared by Na Flux Method", *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, L194 (2006).

[Yassievich1993] I.N. Yassievich, L.C. Kimerling, "The mechanisms of electronic excitation of rare earth impurities in semiconductors", *Semiconductor Science and Technology*, **8**, 718-727 (1993).

[Yokota1967] M. Yokota, O. Tanimoto, "Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance", *Journal of the Physical Society of Japan*, **22**, 779 (1967).

[Yoshida1975] S. Yoshida, S. Misawa, A. Itoh, "Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation", *Applied Physics Letters*, **26**, 461–462 (1975).

[Yoshida1983] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substates", *Applied Physics Letters*, **42**, 427–429 (1983).

[Yoshida1984] S.Yoshida, S. Misawa, S.Gonda, "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates", *Applied Physics Letters*, **42**, 427-429 (1984).

[Yu1988] J. Yu, Y. Shen, "Calculation of the impact cross section of rare-earth centres in solids", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **21**, 3381 (1988).

[Zavada2001] J.M. Zavada, C.J. Ellis, J.Y. Lin, H.X. Jiang, J.T. Seo, U. Hommerich, M. Thaik, R.G. Wilson, P.A. Grudowski, R.D. Dupuis, "Annealing behavior of luminescence from erbium-implanted GaN films", *Materials Science and Engineering B*, **81**, 127 (2001).

[Zheleva1997] T.S. Zheleva, O.H. Nam, M.D. Bremser, R.F. Davis, "Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures", *Applied Physics Letters*, **71**, 2472 (1997).

[Zimmermann1987] H. Zimmermann, R. Boyn, "Donor-Type Tm Centres in ZnS Crystals", *Physica Status solidi (b)*, **139**, 533 (1987).

[Zissis2004] G. Zissis, "Diodes électroluminescentes pour l'éclairage", *Techniques de l'ingénieur*, IN 18 (2004).

## Résumé

---

Cette thèse porte sur les mécanismes d'excitation et d'émission des couches minces de nitrure de gallium dopées par des ions de terre rare ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ ) suite à une excitation optique (photoluminescence) ou électrique (électroluminescence) du matériau semi-conducteur.

A l'intérieur du GaN, deux catégories de site d'incorporation d'ions de terre rare peuvent être distinguées, à savoir les ions de terre rare "isolés" (c'est-à-dire ne contenant aucun défaut dans leur voisinage) et les complexes associant un ion de terre rare avec un piège, celui-ci pouvant provenir du dopage lui-même ou d'un défaut cristallin. L'excitation non-résonante est réservée au second type de centres et a lieu par transfert d'énergie lors de la recombinaison non radiative d'un exciton lié sur un piège proche de la terre rare.

La comparaison d'échantillons de GaN dopés *in situ* et par implantation ionique par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  montre que ces films présentent chacun deux types de complexes "Eu<sup>3+</sup>-piège" dont l'un est commun à tous les échantillons. Les différences d'efficacité d'excitation respectives des deux complexes s'expliquent par la proximité du piège correspondant.

Grâce à des expériences pompe-sonde combinant des lasers impulsif et continu, le chemin d'excitation des ions de terre rare est confirmé expérimentalement et deux des mécanismes d'extinction de leur luminescence (la photo-ionisation de pièges et l'effet Auger avec des porteurs libres) sont étudiés.

L'excitation électrique du GaN:Er<sup>3+</sup> est également présentée. Les études en fonction de la température, du courant parcourant l'échantillon ou de la tension de polarisation mettent en évidence l'excitation par impact des ions de terre rare.

---

*Excitation and quenching mechanisms of rare-earth doped GaN thin films for electroluminescent devices.*

---

The PhD dissertation is devoted to the understanding of the excitation and quenching mechanisms of rare-earth ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ ) doped gallium nitride thin films.

Rare-earth doping of GaN thin films results in two different types of incorporation sites for rare-earth ions: "isolated" ions (without any defect in their vicinity) and "rare-earth - trap" complexes. This trap can originate from the lattice distortion induced by the doping itself or from defects. Non-resonant excitation is reserved to this second kind of centres and occurs by energy transfer arising from the non radiative recombination of an exciton trapped in the vicinity of the rare-earth ion.

Eu-implanted and *in situ* doped gallium nitride samples have been compared. Each presents two optically active "rare-earth - trap" complexes, one of which is common to all samples. Excitation efficiency differences between these complexes are found to be dependent on the distance between the trap and the rare-earth ion.

Pump-probe experiments confirm experimentally the excitation path towards rare-earth ions and allow the study two quenching mechanisms namely photo-ionisation of traps and Auger effect with free carriers.

Electroluminescence of GaN:Er<sup>3+</sup> is also presented. Temperature, current and voltage dependant measurements indicate that electrical excitation of rare-earth ions takes place by impact excitation.

**Keywords :** wide bandgap semiconductors, gallium nitride, rare-earth ions, thin films, photoluminescence, electroluminescence, pump-probe experiments.

---

**Mots clés :** Semiconducteurs à grande bande interdite, nitrure de gallium, ions de terre rare, photoluminescence, électroluminescence, couches minces, expériences pompe-sonde.

---

### Discipline :

Milieux Dilués et Optique Fondamentale

---

### Intitulé et adresse du laboratoire :

Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)  
ENSICAEN, CNRS, CEA, Université de Caen, 6, boulevard Maréchal Juin 14050 CAEN Cedex France.