



**HAL**  
open science

# Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc

Pascal Marotel

► **To cite this version:**

Pascal Marotel. Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT: 2011GRENY028 . tel-00647305

**HAL Id: tel-00647305**

**<https://theses.hal.science/tel-00647305>**

Submitted on 1 Dec 2011

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Pascal / Marotel**

Thèse dirigée par **Guy FEUILLET**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (CEA-LETI)**  
dans le cadre de l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

# Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc

Thèse soutenue publiquement le **10/06/2011**,  
devant le jury composé de :

**Mr. Le Si DANG**

Directeur de Recherche, Institut Néel-CNRS, Président

**Mr. Alain LUSSON**

Chargé de Recherche 1, GEMAC-CNRS, Rapporteur

**Mr. Christian MORHAIN**

Chargé de Recherche 1, CRHEA-CNRS, Rapporteur

**Mr. Bernard GIL**

Directeur de Recherche, GES-CNRS

**Mr. Bruno MASENELLI**

Professeur des Universités, INL de l'INSA de Lyon

**Mr. Guy FEUILLET**

Directeur de Recherche, CEA-LETI, Directeur de thèse



# Remerciements

Passage obligé, les remerciements sont une entreprise difficile, et je sais que je vais en oublier certains. Donc je vais commencer par les remercier eux, créant ainsi un paradoxe (et oui même si je vous ai oublié ici, j'ai pensé à vous).

Si la réalité ne s'est pas encore effondrée à cause de ce paradoxe, je me permettrais de continuer.

Je tiens donc à remercier toute ma famille, qui en plus de m'avoir permis d'arriver jusqu'ici, m'a soutenu tout au long de ce travail.

Mon directeur de thèse, Guy Feuillet, mérite sa place ici aussi. C'est parce qu'il a cru en moi que j'ai finalement fait cette thèse. Il m'a soutenu tout au long de ces trois ans, pour dire il m'a même supporté dans son bureau pendant un temps, et la rédaction du manuscrit lui doit beaucoup.

Je veux remercier les gens du LMS qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire et ceux de l'INAC chez qui j'ai réalisé l'essentiel de mes manips ; en particulier à Ivan Christophe Robin, Joel Bleuse et Bruno Gayral qui ont pris le temps de me former.

Un grand merci à tous les gens du M23 avec qui j'ai passé ces trois ans.

En particulier à Pierre Ferret, François Levy et Jean Louis Santailler dont les conseils et les avis m'ont permis de d'avancer tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier tout spécialement Carole Granier, petites mains innombrables et mémoire de ce projet, elle m'a en outre apporté un soutien moral de tous les instants en plus de sa compagnie des plus agréables. La vie au M23 n'aurait pas été la même sans elle.

En parlant de vie au M23, je ne peux pas oublier Gauthier Chicot et Remi Obrecht, ces deux hurluberlus sont devenus pour moi des amis plus que des collègues et les discussions que nous avons eues resteront dans les mémoires (bien que j'éviterai de m'étendre la dessus ici).

Un merci spécial pour Matthieu Lafossas, grâce à qui j'ai récupéré une petite boule de poils des plus mignonnes.

Un grand merci à tous les non permanents qui ont fait vivre le projet, c'est vraisemblablement parmi vous que je vais en oublier le plus du fait du nombre. Je tiens particulièrement à remercier les stagiaires qui sont passés, parce que : « Oui, j'aime bien faire chier les stagiaires » et les thésards avec lesquels j'ai passé une bonne partie de ces trois années. Les échanges furent nombreux et enrichissants aussi bien d'un point de vue humain que scientifique. Merci à Goldie (Anne-Laure) et Robin de ne pas avoir craqué quand je les ennuyais avec les normes de sécurités nano-fils, que je répandais différents objets/substances sur leurs bureaux ou bien que je m'adonnais à quelques autres boutades à leurs dépens. Pour ma défense, je dirais que c'était de bonne guerre et que les 2/3 du bureau trouvaient ça drôle à chaque fois.

Pour finir, ce fut un réel plaisir de travailler avec vous tous.

Voilà, vous allez maintenant pouvoir commencer la lecture de ce manuscrit ou le ranger sous le meuble branlant le plus proche, au choix. De mon côté je vais m'occuper de le faire archiver pour la postérité.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>2</b>
<b>1 Le ZnO : propriétés, croissance et état de l'art</b>	<b>7</b>
1.1 Propriétés générales	7
1.1.1 Propriétés cristallines	7
1.1.2 Propriétés électriques et piézoélectriques	9
1.1.3 Propriétés optiques du ZnO	10
1.2 Les différents alliages à base de ZnO	11
1.2.1 ZnMgO	12
1.3 Quelques Méthodes d'élaboration du ZnO	13
1.3.1 La croissance hydrothermale	13
1.3.2 Le transport chimique en phase vapeur (CVT)	14
1.3.3 Le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD)	14
<b>2 La luminescence dans les semi-conducteurs</b>	<b>17</b>
2.1 Le montage expérimental	17
2.2 Les différents types de recombinaisons radiatives	24
2.2.1 L'exciton libre	25
2.2.2 Les excitons liés	29
2.2.3 Les transitions à deux électrons	31
2.2.4 Les recombinaisons bande à bande	32
2.2.5 Les recombinaisons "bande-niveau"	32
2.2.6 Les recombinaisons Paire Donneur Accepteur	32
2.2.7 Les transitions non radiatives	33
2.3 Les méthodes d'identification	36
2.3.1 L'énergie	36
2.3.2 L'évolution avec la puissance	37
2.3.3 L'évolution avec la température	37
2.3.4 Le couplage aux phonons	38
<b>3 La luminescence de différents types de ZnO</b>	<b>40</b>
3.1 Les différentes composantes du spectre du ZnO	40
3.1.1 Le bord de bande	41
3.1.2 La luminescence visible : les défauts profonds	48
3.2 Propriétés de luminescence de substrats de ZnO	51
3.2.1 Influence des différents procédés de préparation de surface sur la luminescence du ZnO	52
3.2.2 Luminescence de différents substrats commerciaux obtenus par croissance hydrothermale	59
3.2.3 La luminescence des substrats CVT LETI	71
3.3 La PL de couches épitaxiées de ZnO	77
3.3.1 Évolution du procédé et corrélation avec les propriétés de luminescence	77
3.3.2 Variation de la luminescence en fonction du substrat d'épitaxie	79
3.4 La luminescence visible, notre contribution sur son origine	84

3.4.1	Influence des lacunes d'oxygène sur la luminescence visible du ZnO . . . . .	84
3.4.2	Influence des lacunes de zinc sur la luminescence visible du ZnO . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Le dopage p du ZnO : le défi</b>	<b>92</b>
4.1	Problème de compensation et dopage intrinsèque . . . . .	92
4.1.1	Les défauts intrinsèques et natifs de type donneur . . . . .	94
4.1.2	Le dopage non intentionnel : le résiduel extrinsèque . . . . .	94
4.1.3	Le problème de la compensation . . . . .	95
4.1.4	Une solution possible contre l'auto-compensation : l'implantation d'oxygène	96
4.2	Le dopage de type p . . . . .	99
4.2.1	Rapide aperçu de la littérature sur le dopage p du ZnO . . . . .	101
4.2.2	N : le "meilleur" candidat ? . . . . .	104
4.2.3	Le codopage oxygène et azote : améliorer le dopage en réduisant la compensation . . . . .	111
4.2.4	Les autres pistes : le dopage à l'arsenic par diffusion et implantation . . . . .	123
	<b>Bibliographie</b>	<b>141</b>

# Introduction générale

Avec la volonté affichée de l'Union européenne de retirer progressivement du marché les lampes à incandescence depuis le 1<sup>er</sup> février 2009, la problématique des alternatives pour l'éclairage a connu un nouvel essor. Certaines sont à ce jour déjà opérationnelles, comme les lampes « fluocompactes », mais la voie des diodes électroluminescentes (DELs) pour l'éclairage présente un intérêt industriel sérieux. En plus de ne pas contenir de vapeur de mercure et de d'offrir un rendement de 100% dès l'allumage contrairement aux ampoules « fluocompactes », cette technologie offre des perspectives de prix et de marges qui la rendent intéressante d'un point de vue économique. A ce stade du développement, les DELs commercialisées aujourd'hui sont réalisées à partir d'hétérostructures InGaN/AlGaN émettant dans le bleu couplées à un luminophore jaune (typiquement YAG/Ce) pour obtenir une colorimétrie de qualité suffisante pour remplir les normes liées à l'éclairage domestique. Cette technologie présente différents inconvénients, un rapport récent de l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentaire, de l'Environnement et du Travail) a pointé du doigt le possible « stress toxique » pour la rétine très sensible aux rayonnements bleu et violet, particulièrement chez les jeunes enfants. De plus, le fait que le gallium soit un sous-produit de la métallurgie de l'aluminium (bauxite : quelques dizaines de grammes par tonne) et du zinc, implique que la production de cet élément est relativement limitée alors que la demande mondiale augmente rapidement.

Les performances actuelles des DELs à base de GaN se rapprochent régulièrement des spécifications attendues pour l'éclairage en termes d'efficacité et de colorimétrie. Mais certains verrous n'ont pas encore été débloqués, ce qui retarde une industrialisation à large échelle des DELs pour cette application éclairage grand public. Ces verrous sont de plusieurs ordres et reposent en partie sur les propriétés du matériau GaN et des ses alliages GaInN et GaAlN .

Parmi ces verrous, le principal est sans doute le « droop », qui correspond à une baisse d'efficacité des DELs lorsqu'on augmente la densité de courant pour tenter d'obtenir plus de photons. Les efficacités actuelles sont, au niveau industriel, de l'ordre de 100 lm/W, mais l'application éclairage demande plutôt 200lm/W, pour une dissémination à large échelle. L'analyse de ce phénomène est faite, mais les solutions envisagées tardent à donner les résultats escomptés. Ainsi, les effets Auger sont communément tenus pour responsables et nécessitent certaines solutions comme, par exemple, augmenter l'épaisseur de la zone active pour diminuer la densité de porteurs (les effets Auger variant comme le cube de cette densité de porteurs). L'autre solution est bien sûr d'avoir recours à des matériaux possédant des coefficients Auger plus faibles que le GaN. On peut aussi, pour tenter de lutter contre ce « droop », penser utiliser des structures hétéroépitaxiées dans des directions non polaires pour s'affranchir des effets de polarisation associés à ces matériaux hexagonaux qui ont pour effets de séparer les porteurs électrons et trous) dans la zone active de la DEL. Mais les substrats bas-coût disponibles à ce jour pour réaliser cette structure non polaire induisent de nombreux défauts dans la structure active, ce qui limite d'autant l'efficacité radiative.

Un autre verrou important est celui de la colorimétrie. La technologie actuelle consiste à coupler une diode à base de GaN émettant dans le bleu (typiquement entre 450 et 470 nm) à des luminophores jaunes du type YAG :Ce; donnant une température de couleur non satisfaisante pour l'éclairage domestique. Des progrès rapides sont faits sur la technologie des luminophores, mais la solution la plus performante pour cette application reste l'utilisation d'une diode proche UV avec trois luminophores RGB. Ceci se heurte à la fabrication des diodes proches UV à base de GaN qui restent encore trop peu efficaces pour permettre leur utilisation pour l'application

envisagée.

C'est dans ce contexte que se situe le projet intitulé « Nouvelles Technologies pour l'Éclairage à l'État Solide », débuté en 2006. Il s'agit d'un projet de ressourcement dans le cadre du dispositif Carnot. L'objectif était de mettre en place des technologies originales qui permettraient de contourner les verrous actuels des DELs à base de GaN. Pour ce faire, différentes orientations ont été choisies, la réalisation de diodes à partir de nanofils sur substrat bas-coût en est une, l'utilisation d'un matériau alternatif au GaN en est une autre. Un des avantages de l'utilisation de nanofils est la possibilité de les faire croître sur des substrats alternatifs par exemple de bons conducteurs thermiques permettant ainsi de faciliter l'extraction de la chaleur produite par la DEL lors de son fonctionnement, ou bien encore des substrats réflecteurs maximisant ainsi la lumière exploitable émise par la DEL. Les nanofils ont aussi comme avantage de favoriser l'extraction de la lumière en lui fournissant un guide.

Le matériau alternatif au GaN qui a été retenu est l'oxyde de zinc (ZnO). Le ZnO est déjà utilisé pour ses qualités piézoélectriques, pour réaliser des capteurs de gaz ou des oxydes conducteurs transparents, mais c'est en tant que concurrent du GaN qu'il est le plus étudié aujourd'hui. Ce matériau semi-conducteur possède un gap direct, favorisant son efficacité radiative. De plus, son grand gap (environ 3.44 eV à basse température et 3.37 eV à 300 K) en fait un émetteur dans le proche ultra-violet (UV). Ceci permet d'envisager la réalisation de DELs émettant dans le proche UV et ainsi de contrôler la colorimétrie d'un hypothétique dispositif uniquement avec des luminophores. L'énergie de liaison excitonique importante (60meV contre 24meV pour l'exciton du GaN) fait qu'il serait possible d'observer et d'utiliser des effets excitoniques au dessus de la température ambiante ( $k_B T_{300K} = 26$  meV). L'existence d'alliage ZnMgO et ZnCdO permet aussi d'avoir un certain contrôle de ce gap tout en conservant un accord de maille relatif. Ce matériau a aussi pour avantages sa non toxicité (il est couramment utilisé dans les crèmes solaires commercialisées), la grande quantité de matière première disponible et l'offre de substrats de taille relativement importante. Ce dernier point est un avantage significatif par rapport au GaN, pour lequel il n'existe pas de substrats natifs. Il reste pourtant encore aujourd'hui de multiples verrous à son utilisation industrielle, par exemple l'absence de substrats de bonne qualité à faible coût. Pour l'instant, l'essentiel des substrats de ZnO commerciaux sont obtenus par voie hydrothermale, ce qui nécessite l'utilisation de four à haute température (400°C) sur des durées prolongées (plusieurs mois) et est un frein à la réduction des coûts. Le verrou essentiel qui pèse aujourd'hui sur le ZnO est le dopage de type p. Car s'il est facile d'obtenir un ZnO de bonne qualité de type n, un dopage de type p correct, stable et reproductible l'est beaucoup moins. De nombreux essais ont été réalisés dans la littérature, que ce soit par implantation, diffusion ou incorporation lors de la croissance, et ce avec bon nombre d'espèces, principalement issues des colonnes III et V, mais les résultats indéniables de type p sont peu fréquents.

Ce travail de thèse a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension du matériau ZnO et en particulier de ces propriétés optiques dans le but de la réalisation de DELs. Les différentes caractérisations qui ont été réalisées ont eu pour but de mieux appréhender les différents phénomènes physiques à l'oeuvre dans le matériau principalement pour mieux comprendre et peut être maîtriser le dopage de type p.

Ce mémoire se divise en quatre parties. Le premier chapitre cherche à nous donner un point de vue général sur le ZnO, ses propriétés cristallines, électriques, piézoélectriques ou bien encore optiques. Un autre objectif de ce chapitre est de nous présenter les différents alliages à base de ZnO et leur utilité pour le contrôle du gap, ainsi que les différents moyens d'élaboration mis en oeuvre aujourd'hui pour réaliser ces échantillons. Finalement nous nous attacherons à détailler les différentes réalisations présentant une électroluminescence dans lesquelles le ZnO entre en jeu.

Le second chapitre a pour vocation de nous présenter l'outil principal que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude, à savoir la photoluminescence. Dans un premier temps, nous détaillerons le dispositif expérimental, la précision que l'on peut en attendre et les différents types d'expérience de luminescence existants. Puis nous rappellerons les théories actuellement acceptées de la luminescence dans les semi-conducteurs, les différentes transitions radiatives et leurs propriétés, ainsi qu'une partie des modèles décrivant les transitions non radiatives. Finalement nous nous pencherons sur les différentes méthodes d'identification des transitions

que nous serons amenés à utiliser dans la suite de ce mémoire.

Le troisième chapitre présente en détails la luminescence du ZnO. On y décrit tout d'abord un spectre typique de ZnO monocristallin qu'on peut grossièrement décomposer en un bord de bande regroupant les transitions excitoniques ainsi que leurs états excités, et une luminescence visible aussi appelée bande de défauts profonds. L'accent est mis sur ce qui relève aujourd'hui de la certitude (attribution de certains pics excitoniques entre autre) et sur ce qui est encore sujet à polémique, ce qui est le cas pour l'essentiel des hypothèses sur l'origine de la luminescence visible. Dans un second temps, nous détaillerons l'effet des différents procédés de traitement de surface et de conservation qui seront employés dans les études suivantes. Nous nous pencherons en détail sur les spectres de substrats obtenus par croissance hydrothermale et CVT que nous serons amenés à utiliser dans nos études ultérieures. À savoir leurs caractéristiques en fonction des différents fournisseurs, de leur orientation cristalline, leur stabilité en fonction de la conservation et leur variabilité d'un échantillon à un autre. Nous détaillerons aussi l'effet de recuits sous oxygène sur la luminescence de substrats de ZnO, recuits que nous serons amenés à mettre en oeuvre dans l'étude sur le dopage.

Dans le quatrième et dernier chapitre de ce mémoire, nous nous pencherons sur la problématique principale du ZnO, à savoir le dopage de type p. Nous essayerons tout d'abord de comprendre le problème de l'auto-compensation du matériau par des défauts intrinsèques, principalement les lacunes d'oxygène. Nous présenterons les possibles solutions à ce problème que nous avons mises en oeuvre, à savoir les recuits sous atmosphère d'oxygène et l'implantation d'oxygène. Dans un deuxième temps nous ferons un rapide état des lieux de la littérature concernant le dopage p du ZnO, les différentes méthodes utilisées ainsi que les différentes espèces de dopants envisagées. Nous présenterons ensuite nos essais de dopage de type p de substrats de ZnO par implantation ionique d'azote. Dans la foulée nous verrons nos tentatives de codopage par implantation avec de l'oxygène, pour réduire la compensation du matériau, et de l'azote, pour le doper. Nous étudierons enfin les essais de dopage avec de l'arsenic qui ont été réalisés, à la fois par diffusion et par implantation ionique.

# Chapitre 1

## Le ZnO : propriétés, croissance et état de l'art

### Introduction

Avant de nous intéresser à ce qui a été le thème principal de cette thèse, à savoir la luminescence du ZnO, il nous faut mieux connaître les propriétés générales de ce matériau. L'objectif de ce premier chapitre est donc de fournir un aperçu rapide de ce qui est aujourd'hui connu du ZnO.

Dans ce premier chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser aux différentes propriétés du matériau ZnO, que ce soit ses propriétés cristallines, électriques ou bien encore optiques.

Dans un deuxième temps, nous nous pencherons sur les alliages pressentis pour la réalisation d'hétérostructures à puits quantiques, et plus précisément sur le ZnMgO, alliage qui a été choisi dans le cadre du projet "Carnot éclairage" pour réaliser les barrières.

Puis nous présenterons différentes méthodes d'élaboration de ZnO, méthodes dont seront issus les différents échantillons que nous étudierons dans la suite de cette thèse.

### 1.1 Propriétés générales

Dans ce paragraphe nous allons nous atteler à décrire succinctement les différentes propriétés connues du ZnO, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique.

#### 1.1.1 Propriétés cristallines

##### Structure cristalline

L'essentiel des matériaux II-VI cristallisent sous forme rocksalt, zinc blende ou bien encore hexagonale (wurzite). Dans ce dernier cas, chaque anion est entouré de 4 cations disposés aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Ce type de coordination tétraédrique est caractéristique d'une nature de liaison de type covalente, mais on trouve aussi un caractère de liaison de type ionique substantiel qui implique une augmentation du gap par rapport à ce qu'on pourrait attendre d'un matériau présentant uniquement des liaisons covalentes[1].

Dans le cas de ZnO, l'ionicté réside à la limite entre un semi-conducteur de type covalent et ionique. Le ZnO peut donc partager les structures wurzite, zinc blende ou bien encore rocksalt comme présenté sur la figure 1.1. Dans des conditions ambiantes, seule la phase wurzite est thermodynamiquement stable. En effectuant une croissance à partir d'un substrat possédant une géométrie cubique, on peut stabiliser le ZnO en phase zinc blende. Pour stabiliser le ZnO sous forme rocksalt, il faut effectuer une croissance à pression relativement élevée[1].

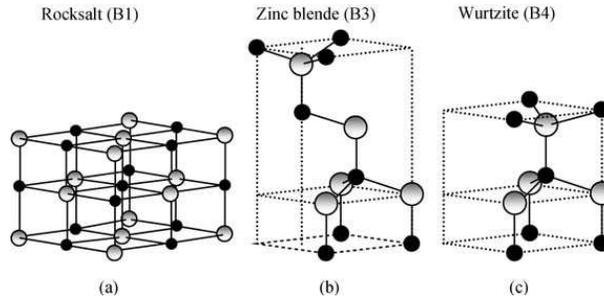


FIGURE 1.1: Possibles structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt ; (b) zinc blende ; (c) wurzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères noires des atomes d'oxygène[1]

### Paramètres de maille

La structure wurzite possède une cellule de base avec deux paramètres de maille  $a$  et  $c$  qui présentent un ratio  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ , dans le cas parfait. Expérimentalement, la valeur de ce ratio est inférieure à celle du cas idéal, comme c'est le cas pour GaN, pour ce matériau il a été postulé que si ce n'était pas le cas, cela mènerait à la formation d'une phase zinc blende[2]. La structure wurzite est constituée de deux sous réseaux hexagonaux s'interpénétrant, chacun constitué d'un type d'atomes, déplacés l'un par rapport à l'autre d'un ration  $u = 3/8$  (dans le cas idéal) selon l'axe  $c$ .

Du fait de l'absence de plan d'inversion perpendiculaire à l'axe  $c$  dans le ZnO de type wurzite, on se retrouve avec un matériau de type polaire, c'est-à-dire qu'on se retrouve soit avec des atomes de zinc en surface (on note cela le plan (0001)), soit avec des atomes d'oxygène (on note cela le plan (000-1)). Il est important de différencier ces deux cas du fait des charges de polarisation[1].

Les paramètres de maille dépendent de différents facteurs, à savoir la concentration en électrons libres, la présence de défauts et d'impuretés, la présence de contraintes et la température. Le tableau 1.1 nous donne un rapide aperçu de ce que l'on peut trouver comme valeurs dans la littérature pour le ZnO de type wurzite.

a (Å)	c(Å)	c/a	u	Référence
		1.633	0.375	idéal
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	(a)[3]
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	(b)[4]
3.286	5.241	1.595	0.383	(c)[5]

TABLE 1.1: Paramètres de maille et paramètre  $u$  pour ZnO wurzite, mesurés par DRX (a, b) ou calculés (c)

### Diagramme de bandes

La structure de bande d'un matériau semi-conducteur est un point clef pour déterminer sa potentielle utilisation. Différentes techniques expérimentales, telles que la réflexion/absorption de rayonnements X ou bien UV, permettent de mesurer les niveaux électroniques du coeur d'un matériau. On utilise aussi différentes analyses théoriques pour simuler le diagramme de bande d'un matériau, le plus souvent l'approximation de faible densité (LDA) est utilisée dans ce type de calculs théoriques bien que les résultats qu'elle donne sans correction puissent être éloignés des mesures expérimentales. Par exemple pour ZnO, la LDA nous donne une valeur du gap grandement sous évaluée  $E_g^{LDA} = 0.23\text{eV}$ , alors que la valeur mesurée est de  $E_g^{\text{exp}} = 3.37\text{eV}$ [1]. On peut rajouter des termes de corrections pour se rapprocher des valeurs expérimentales, par exemples en en ajoutant le potentiel d'auto-interaction corrigé (SIC-PP) comme l'a fait le groupe de Vogel et al.[6], et qui a permis d'obtenir le diagramme de bande de droite de la figure

1.2, contrairement au diagramme de gauche qui n'utilise que la LDA. Cependant ceci n'est pas parfait, dans ce cas le gap calculé est de 3.77 eV.

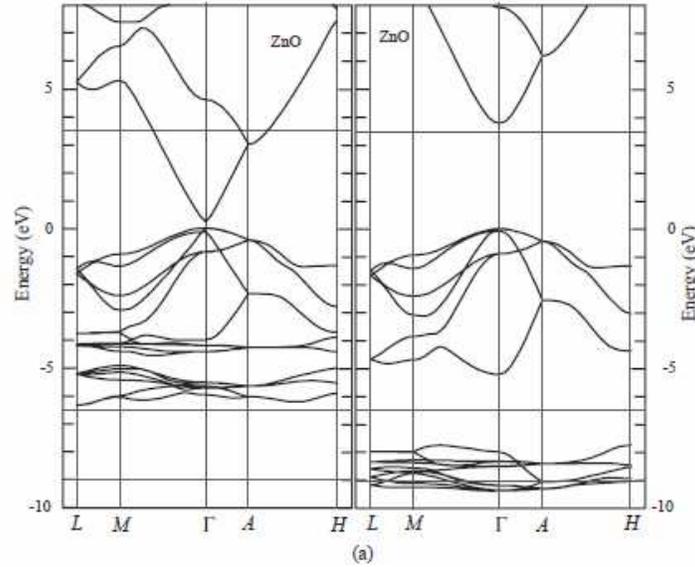


FIGURE 1.2: Diagramme de bande du ZnO calculé avec la LDA (à gauche), la LDA incluant le SIC-PP (à droite)[6]

Pour plus de simplicité, on utilisera une structure de bande simplifiée centrée autour du point  $\Gamma$  qui a été donnée par le groupe de Meyer et al.[7] et qui nous décrit les trois bandes de valence qu'on nomme habituellement A (ou bande de trous lourds), B (ou bande de trous légers) et C (ou cristal-field split band) comme on peut le voir sur la figure 1.3. On se penchera plus en détail sur ce point au chapitre 3.

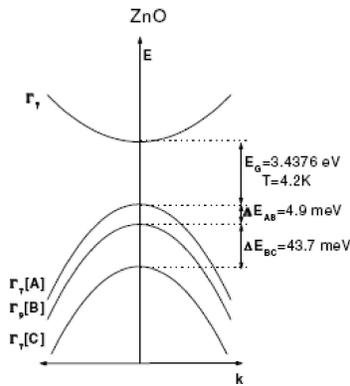


FIGURE 1.3: Structure de bande du ZnO[7]

### 1.1.2 Propriétés électriques et piézoélectriques

#### Caractère piézoélectrique

Parmi les semi-conducteurs cristallisant selon une maille tétraédrique, le ZnO présente le plus fort coefficient piézoélectrique, avec un couplage électromécanique plus important que celui de GaN et AlN[8], ce qui en fait un matériau intéressant techniquement, par exemple pour la

réalisation de piézo-transducteurs. Dans un cristal piézoélectrique, la polarisation électrique est générée par la présence de contraintes.

Du fait de la symétrie du ZnO en phase wurzite, le tenseur de contraintes ne comporte que trois composantes indépendantes ( $e_{31}$ ,  $e_{33}$  et  $e_{15}$ ) ce qui permet de décrire le tenseur piézoélectrique en fonction de celui de contrainte comme suit :

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix}$$

avec le tenseur  $P_i$  le tenseur piézoélectrique et le tenseur  $\varepsilon_{ij}$  le tenseur de contrainte.

Une contrainte selon l'axe  $c$  ou bien perpendiculaire à cet axe se traduit donc par un champ piézoélectrique résultant orienté selon l'axe  $c$  lui aussi[9] :

$$P_z = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}\varepsilon_{\perp}$$

Le terme en  $e_{15}$  correspond quant à lui à des contraintes de torsion qui sont généralement négligées. On s'attend donc à ce qu'un échantillon de ZnO non polaire (i.e. non orienté selon l'axe  $c$ ) ne présente pas de caractère piézoélectrique (ce qui est un avantage pour la réalisation d'hétérostructures).

Du fait de la faible symétrie de la structure wurzite du ZnO, on s'attend à trouver un champ de polarisation spontanée lui aussi orienté selon l'axe  $c$ , bien qu'il n'ait jamais pu être directement mesuré[1].

### Propriétés de transport électronique

Nous allons nous contenter de présenter ici le cas pour lequel le champ électrique appliqué est suffisamment faible pour qu'il n'influe pas sur la distribution en énergie des électrons (qui peut être reliée à leur mobilité). Cette distribution est alors dominée par les effets thermiques et la loi de Ohm peut s'appliquer.

Pour effectuer des mesures de transport électronique, la technique la plus généralement utilisée est la mesure d'effet Hall, elle permet d'obtenir la concentration en porteur, leur type ainsi que leur mobilité. Cette mobilité est régit par différents mécanismes de dispersion qui peuvent avoir plusieurs origines. Cette dispersion peut être due à la présence d'impuretés ionisées et à leurs interactions avec les porteurs libres, elle peut aussi provenir d'interactions avec des phonons acoustiques ou bien longitudinaux optiques, elle peut au si être originaire de la présence d'un champ piézoélectrique ou bien encore de défauts natifs ou dislocations. La mobilité électronique est donc intimement reliée à la qualité et la pureté du matériau mesuré.

Naturellement, un échantillon de ZnO wurzite non dopé est de type  $n$  du fait de la présence de défauts intrinsèques ou extrinsèques de type donneur. Nous détaillerons plus avant les principaux candidats à cette conduction de type  $n$  au chapitre 4 relatif au dopage du ZnO.

La plus forte mobilité électronique mesurée à température ambiante pour un échantillon de ZnO épais obtenu par CVT est de  $205 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  avec une concentration de porteurs de  $6.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [10], ce qui est proche de la valeur théorique estimée par le groupe de Albrecht et al.[11].

#### 1.1.3 Propriétés optiques du ZnO

Dans ce paragraphe, nous allons donné quelques valeurs typiques sur l'absorption du ZnO et sur son indice de réfraction qui sont aujourd'hui des propriétés bien connues du ZnO. Les propriétés optiques et plus précisément de luminescence du ZnO seront détaillées plus amplement dans la suite de cette thèse.

## Absorption

Le ZnO, lorsqu'il est de qualité cristalline suffisante, laisse passé jusqu'à 80% de la lumière visible, c'est pourquoi il est aujourd'hui utilisé comme oxyde transparent conducteur.

Le groupe de Jellison et al. a pu déterminer par ellipsométrie les parties réelle et imaginaire du coefficient d'absorption pour un échantillon de ZnO monocristallin obtenu par CVT[12], ils ont pu montrer que ces coefficients sont faible pour des énergie inférieures à 3 eV ( $<10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) et augmentent rapidement pour atteindre un maximum d'environ  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  à 3.3 eV pour la partie réelle et 3.34 eV pour la partie imaginaire, se stabilisant pour des énergies supérieures.

## Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un semi-conducteur et surtout sa variation en fonction de la longueur d'onde sont des connaissances nécessaires pour modéliser correctement un dispositif optique utilisant ce matériau. La structure wurzite du ZnO, de par son asymétrie, implique une anisotropie de son indice de réfraction selon la polarisation de la lumière par rapport à l'axe c du matériau. On peut trouver dans la littérature[13] des valeurs précises de ce coefficient pour des longueurs d'onde autour de son maximum d'absorption.

E $\perp$ c		E    c	
$\lambda$ (nm)	n	$\lambda$ (nm)	n
366.43	9.843	363.71	3.525
366.72	6.734	365.67	2.917
367.01	9.414	367.54	2.722
369.04	3.089	369.79	2.598
371.19	2.747	371.52	2.539
373.51	2.595	373.85	2.478
375.65	2.513	375.68	2.441
377.84	2.454	377.90	2.407
379.69	2.417	380.49	2.374
381.87	2.382	381.90	2.358
385.86	2.332	383.44	2.343
387.43	2.316	385.08	2.328
390.92	2.286	388.70	2.300
392.85	2.272	392.83	2.273
394.89	2.258	395.02	2.260
397.04	2.245	399.92	2.237
399.39	2.232	405.31	2.215
401.89	2.220	408.19	2.204
		411.27	2.194

FIGURE 1.4: Indice de réfraction du ZnO autour de maximum d'absorption à 4.2 K[13]

## 1.2 Les différents alliages à base de ZnO

Un des points importants pour la réalisation de DELs est la maîtrise du gap, ceci permet entre autre le confinement des porteurs et/ou de un confinement optique. Pour ce faire trois alliages ternaires ont été principalement étudiés, à savoir le ZnMgO, le ZnBeO et le ZnCdO. Les plus étudiés dans la littérature sont ZnMgO et ZnCdO. Comme on peut le voir sur la figure 1.5, ces alliages permettent d'obtenir des matériaux de gap soit supérieur à celui du ZnO (ZnMgO et ZnBeO) soit inférieur (ZnCdO) tout en faisant peu varier les paramètres de mailles. Toutefois, le fait que ZnO cristallise sous forme hexagonale alors que CdO et MgO cristallisent sous forme cubique est problématique.

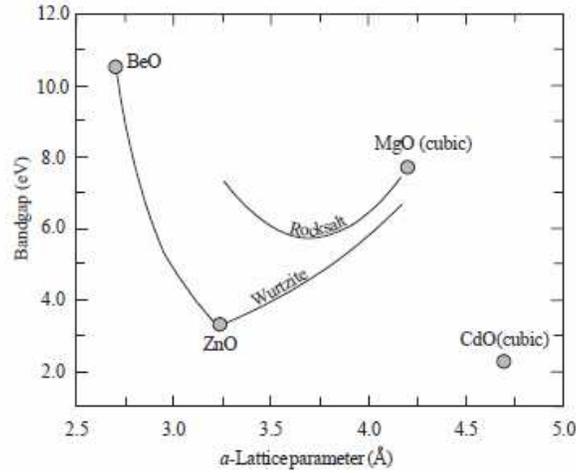


FIGURE 1.5: Évolution du gap par rapport au paramètre de maille pour les alliages ZnMgO, ZnCdO et ZnBeO[1]

Nous allons détailler ici le cas de l'alliage ternaire ZnMgO qui est celui qui a été retenu dans le cadre du projet "Carnot éclairage" pour réaliser les barrières des puits quantiques à base de ZnO.

### 1.2.1 ZnMgO

Comme on a pu le voir précédemment, le ZnO cristallise en phase hexagonale (wurtzite). Par contre le MgO cristallise en phase cubique (NaCl), mais l'alliage ternaire  $Zn_{1-x}Mg_xO$  cristallise en phase hexagonale pour des valeurs de  $x$  inférieures à 0.33[14].

Pour cette gamme de composition ( $x < 0.33$ ), le gap à 300 K peut être interpolé par :

$$E_g(Zn_{1-x}Mg_xO) = 3.32 + 2.00xeV$$

Ce qui fait que le gap de cet alliage ternaire peut explorer le domaine 3.32 - 4eV, en faisant un candidat potentiel pour la réalisation de barrières d'une hétérostructure à puits quantiques à base de ZnO.

Pour ce qui est de la réalisation d'hétérostructures à puits quantiques, la question du décalage de bandes est un point important. Ces décalages n'ont pas été mesurés précisément, le groupe de recherche de l'université de Sendai [15, 16] a réussi à déduire un ratio  $\Delta E_C/\Delta E_V = 9$ . Dans ce cas le potentiel de confinement en bande de valence est peu élevé ( $\Delta E_V = 25$  meV pour ZnO/Zn<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>O).

Cependant ces données expérimentales n'ont pas été corrélées avec les publications théoriques[17, 18, 19] qui déduisent un ratio radicalement différent compris entre  $\Delta E_C/\Delta E_V = 1.4$  et 2.3.

La question des décalages de bande n'est donc pas encore tranchée clairement et suivant la valeur choisie pour le ratio  $\Delta E_C/\Delta E_V$  l'énergie de confinement en bande de valence pour une structure ZnO/Zn<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>O varie de  $kT$  à  $5 kT$  à 300 K. De plus cette évaluation de l'énergie de confinement ne prend pas en compte l'énergie de liaison excitonique qui a pour effet de stabiliser l'exciton dans le puits quantique.

Un dernier point important concernant ZnMgO est la solubilité de Mg dans le ZnO. Le groupe de Othomo et al.[20] estime que la limite de solubilité est atteinte pour  $x = 0.15$ . Ceci signifie que pour des compositions en Mg supérieure à 0.15, on s'attend à des fluctuations d'alliage importantes, ce qui aura des conséquences sur les propriétés optiques (par exemple une augmentation des phénomènes de localisation).

### 1.3 Quelques Méthodes d'élaboration du ZnO

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les différentes techniques de croissance dont sont issus les échantillons que nous étudierons dans la suite de cette thèse. Ces techniques sont : la croissance hydrothermale, le transport chimique en phase vapeur et le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques.

#### 1.3.1 La croissance hydrothermale

La figure 1.6 nous présente une vue schématique d'un bâti de croissance hydrothermale de ZnO[21]. La croissance hydrothermale de ZnO utilise un germe de ZnO monocristallin (suspendu par un fil de platine) ainsi que du ZnO fritté en solution aqueuse avec KOH et LiOH comme précurseurs. Le tout est placé dans un creuset en platine, creuset qui est scellé et mis dans un autoclave. L'autoclave est ensuite placé dans un four vertical possédant deux zones. Le ZnO est alors transféré de la solution de précurseurs située dans la partie haute température, vers le germe situé dans la zone basse température. Un container intérieur en platine est utilisé pour limiter l'incorporation d'impuretés depuis la solution aqueuse. Le germe croît en un matériau épais d'environ 10 mm en 2 semaines. La température de croissance est comprise entre 300 °C et 400 °C à une pression comprise entre 70 et 100 MPa. Généralement la croissance se déroule sur une durée comprise entre 20 et 50 jours. Ceci permet d'obtenir des cristaux de ZnO transparents de  $50 \times 50 \times 15 \text{ mm}^3$  avec une large à mi hauteur de 8 arcsec pour la rocking curve (0002) en diffraction des rayons X[22].

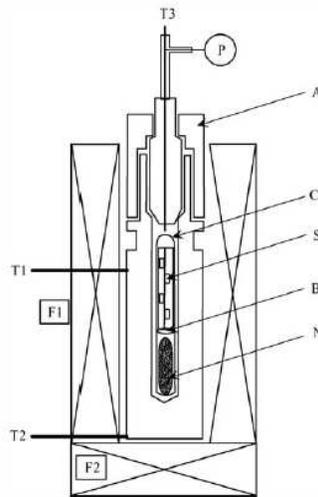


FIGURE 1.6: Schémas de principe d'un bâti de croissance hydrothermale. F : four (1,2) ;  $T_i$  : thermocouple permettant le contrôle de la température des fours ( $i=1,2$ ) et du moniteur ( $i=3$ ) ; P : jauge de pression ; A : autoclave ; C : creuset ; S : germe de cristal ; N : précurseurs ; B : déflecteur.[21]

Cette méthode de croissance présente plusieurs avantages, tout d'abord c'est une vraie méthode de croissance de matériau épais (bulk) et de plus elle permet d'obtenir des substrats d'un diamètre allant jusqu'à 3 pouces. De plus elle permet d'obtenir un matériau de grande qualité cristalline car le matériau ne subit pas de stress thermique lors de sa croissance, et un faible taux de dislocation ( $< 10 \text{ cm}^{-2}$  dans du quartz).

C'est la méthode de croissance qui a été choisie par les firmes Crystec et Tokyo Denpa, elle a permis à ces derniers d'obtenir des échantillons de ZnO monocristallin orienté selon l'axe c d'un diamètre de 7.5 cm.

Cependant cette méthode est coûteuse du fait des fortes températures et pressions nécessaires cumulées à un temps de croissance important. De plus une fois obtenus les cristaux doivent être purifiés car on y retrouve de fortes concentrations en impuretés (typiquement Si, Cd et Li) provenant des précurseurs de ZnO ainsi que de la solution aqueuse.

### 1.3.2 Le transport chimique en phase vapeur (CVT)

Une autre technique permettant d'obtenir des échantillons épais et de bonne qualité cristalline est le transport chimique en phase vapeur. C'est la technique de croissance qui a été retenue dans le cadre du projet "Carnot éclairage". La figure 1.7 nous présente le schémas de principe du bâti de CVT utilisé au LETI. Comme dans un bâti de CVT "normal", la réaction à lieu dans un tube vertical pratiquement fermé, une poudre de ZnO "pure" est placée dans la zone chaude (entre 1100 °C et 1300 °C) et le transport se fait alors via un gaz porteur jusqu'au germe de ZnO placé dans la zone froide (entre 900 °C et 1100 °C). Dans le cas d'un dépôt de ZnO par CVT classique[10], le gaz porteur est de l'hydrogène et il permet de palier à la faible pression de vapeur de Zn et O à la température de sublimation. Dans notre cas, on utilise un mélange de CO, permettant d'activer la sublimation du zinc, et d'oxygène, permettant de contrôler la stoechiométrie du dépôt. Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet (Brevet N° WO 2009/125009 A1, daté du 15/10/2009).

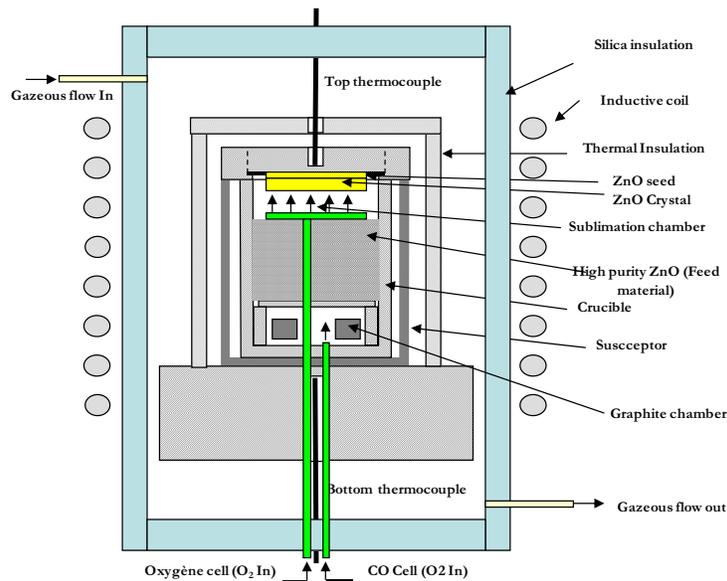


FIGURE 1.7: Schémas de principe d'un réacteur de CVT

Ce procédé présente une vitesse de dépôt plutôt rapide ( $\sim 150 \mu\text{m/h}$ ) et a permis d'obtenir des échantillons de ZnO d'un diamètre d'environ deux pouces et d'une épaisseur d'environ 10 mm avec des rocking curves entre 90 et 200 arcsec lors de l'utilisation d'un germe de ZnO. De plus, la qualité cristalline est homogène dans l'échantillon, la concentration de dislocations du germe est conservée dans l'échantillon et les concentrations en impuretés (Li, Al, H et C) sont inférieures à celles relevées dans les échantillons obtenus par voie hydrothermale. Cependant, du fait de l'importante température de croissance, l'essentiel des dopants résiduels sont activés, ce qui risque d'être un problème pour le dopage de type p de tels échantillons.

### 1.3.3 Le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet de déposer des couche minces de matériaux sur un substrat. Contrairement aux techniques de dépôts présentées précédemment, celle

ci ne permet pas de réaliser des cristaux épais. Elle consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. La figure 1.8 nous présente les différentes étapes d'un dépôt CVD.

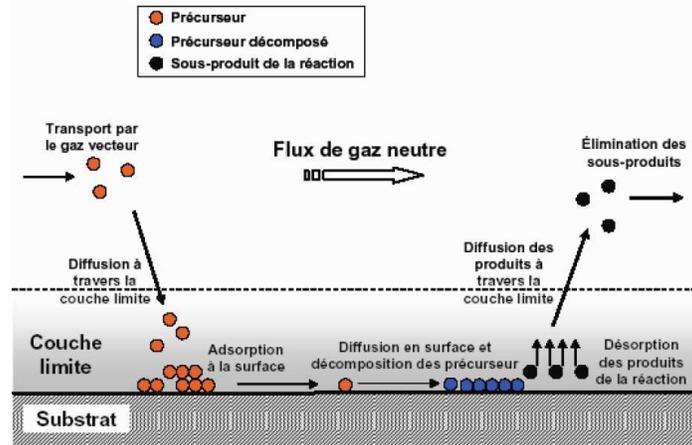


FIGURE 1.8: Schémas de principe d'un dépôt MOCVD[23]

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont :

- la nature et la température du substrat,
- la composition chimique des produits de départ,
- le ou les flux de gaz,
- la pression totale,
- la géométrie de la chambre de réaction.

Il existe des variantes de la CVD classique, par exemple la LPCVD (Low Pressure CVD) pour laquelle les dépôts s'effectuent à basse pression ou bien encore la HPCVD (High Pressure CVD) qui au contraire permet de réaliser des dépôts à haute pression. Lorsque les dépôts sont réalisés à pression atmosphérique, on parle de APCVD (Atmospheric Pressure CVD). On peut aussi utiliser un plasma pour réduire la température de dépôt tout en augmentant la qualité des couches réalisées, on parle alors de PECVD (Plasma Enhanced CVD)

De plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD, technique de dépôt des couches minces utilisant des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs (par exemple de l'hydrogène) et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

## Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'offrir une rapide vue d'ensemble des connaissances existantes sur le ZnO, en passant en revue les différentes propriétés de ce matériau. On a pu voir que le ZnO est un matériau semi-conducteur grand gap, se cristallisant généralement selon une structure wurzite. On a pu mettre en avant sa qualité de conducteur électrique, qui cumulée à une bonne transparence dans la gamme visible, fait de lui un bon oxyde conducteur transparent. On a pu voir que le ZnO présente des propriétés piézoélectriques, qui dans le cadre de la réalisation de

DELs à base de ZnO, risquent de poser problème en créant un champ électrique interne venant perturber le diagramme de bande du dispositif.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux différents alliages à base de ZnO pressentis pour la réalisation de DELs, et plus particulièrement le ZnMgO. Ces alliages permettent une maîtrise du gap du matériau tout en conservant des paramètres de maille proches de ceux du ZnO, permettant entre autre la réalisation de puits quantiques. On a pu voir que même si la structure naturelle de MgO est cubique, pour des concentrations faibles de Mg, on arrive à conserver une structure de type wurzite pour un alliage de ZnMgO.

Dans un troisième temps, nous avons décrit succinctement les différentes techniques de croissances dont seront issus les échantillons que nous observerons dans la suite de ce manuscrit.

Fort de ces quelques connaissances sur le matériau ZnO, nous allons pouvoir nous atteler à ce qui a été le centre de cette thèse, à savoir la luminescence du ZnO. Nous commencerons par faire un rappel de la luminescence dans les matériaux semi-conducteurs au chapitre deux, avant de nous pencher plus précisément sur le cas du ZnO au chapitre trois.

## Chapitre 2

# La luminescence dans les semi-conducteurs

### Introduction

Nous avons pu voir dans le chapitre précédent les propriétés générales du ZnO, telle que sa structure cristalline et de bande, ses propriétés électriques et piézoélectriques, ainsi que différentes méthodes d'élaboration. Nous allons désormais nous pencher sur l'aspect qui représente le coeur de l'étude que nous avons réalisée dans le cadre de cette thèse, à savoir la luminescence des matériaux semi-conducteurs. Pour cela, le principal outil employé fut la photoluminescence (PL).

La photoluminescence est une technique de caractérisation non destructive, rapide, permettant d'obtenir de nombreuses informations sur un échantillon. Elle permet, entre autre, d'identifier un matériau, d'extraire la composition d'un alliage, de mesurer des concentrations de dopants même très faibles (par exemple, M. Tajima a été capable de mesurer des concentrations de bore de l'ordre de  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  dans le silicium[24]), d'évaluer la cristallinité d'un matériau ou encore d'identifier des impuretés ou des défauts particuliers.

Le principe est d'exciter un matériau semi-conducteur avec des photons d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite du dit matériau, et d'étudier les photons réémis.

Nous allons tout d'abord décrire le montage expérimental classique utilisé dans une expérience de photoluminescence, ainsi que les différents types d'expérience existants à ce jour et les informations qu'on peut en retirer.

Nous nous pencherons ensuite sur la théorie de la luminescence des matériaux semi-conducteurs, l'origine et les différentes sortes de recombinaisons observables. Nous ferons aussi le point sur les transitions non radiatives qui, du fait de leur nature, sont plus difficiles à étudier.

Finalement, nous donnerons les outils d'interprétation et leurs bases théoriques qui nous permettent d'extraire des informations des expériences de PL que nous étudierons dans la suite de ce manuscrit.

### 2.1 Le montage expérimental

Comme on l'a dit précédemment, le principe de la PL est d'exciter un matériau à l'aide de photons pour étudier l'émission résultante et ainsi obtenir des informations sur le matériau. On comprend bien qu'il y a donc deux parties essentielles dans une expérience de PL, la partie émettant les photons d'excitation et la partie collectant le signal. La figure 2.1 nous présente un schéma de principe d'une expérience de photoluminescence telle que celle qui a été utilisée pour obtenir les différents spectres que nous présenterons ultérieurement.

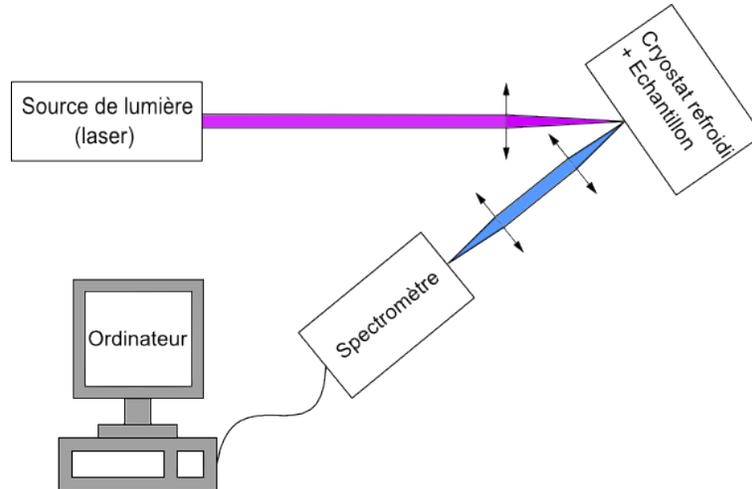


FIGURE 2.1: Schéma de principe d'une expérience de photoluminescence

Pour ce qui est de la source de photons, il est nécessaire que l'énergie des photons émis soit au moins égale à la valeur de la bande interdite du matériau pour fournir aux électrons de la bande de valence l'énergie nécessaire au passage de la bande de valence à la bande de conduction. On utilise généralement une lampe ou un laser. L'utilisation d'un laser est souvent préférée car elle permet d'obtenir une émission de photons monochromatiques contrairement à une lampe qui possède un spectre plus riche. Il est ainsi plus facile de soustraire le spectre de la source du signal récupéré. De plus, il existe des sources laser dont la longueur d'onde peut être variée et d'autres dont on peut contrôler la durée de l'émission (on parle alors de laser pulsé), nous verrons dans la suite en quoi de telles sources sont utiles. Dans le cas du ZnO, du fait de son gap important, des photons UV sont nécessaires, ce qui limite la gamme de sources utilisables. Dans notre cas, nous avons utilisé comme source la raie à 488 nm d'un laser argon après l'avoir fait passer dans un cristal non linéaire pour en doubler l'énergie. On obtient ainsi une émission laser à 244 nm, ce qui est largement suffisant pour exciter le ZnO.

On guide ce faisceau à l'aide de miroirs et de lentilles pour le focaliser sur une zone de l'échantillon à étudier. Lorsque les optiques sont correctement réglées, la taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Du fait de l'absorption du ZnO à la longueur d'onde de notre laser[12], la longueur d'absorption est d'environ 50 nm ce qui nous donne une idée sur le volume sondé par PL. Cependant, les charges photogénérées peuvent se déplacer au sein du matériau, c'est ce qui a été observé dans des échantillons de nanofils de ZnO[25]. La zone sondée en est donc plus grande que la zone d'absorption et difficile à évaluer précisément.

Le signal réémis est alors collecté et guidé vers la fente d'entrée du spectromètre grâce à un jeu de lentilles. Le spectromètre se charge alors de disperser les différentes longueurs d'onde composant le signal pour envoyer ces informations vers un capteur CCD ou un photomultiplicateur relié à un ordinateur qui reconstruit le spectre. Nous allons maintenant nous intéresser au fonctionnement et à la précision que l'on peut atteindre avec un spectromètre en fonction de ses caractéristiques.

### Le spectromètre, fonctionnement et précision

Pour collecter et étudier le signal émis par l'échantillon, on utilise généralement un spectromètre, qui est composé d'un monochromateur qui disperse le rayonnement, couplé avec un instrument qui récupère le signal pour en refaire une image, en général il s'agit d'une caméra CCD ou d'un tube photomultiplicateur.

Le monochromateur est la composante déterminante du montage expérimental. Son ouverture, sa dimension, le choix du réseau qu'il contient et la taille des fentes d'entrée et de sortie déterminent la précision qu'il va être possible d'obtenir lors de la séparation des différentes longueurs d'onde composant le spectre de la lumière émise par l'échantillon.

La figure 2.2 représente un schéma de principe d'un monochromateur. Il comprend une fente d'entrée, un premier miroir parabolique, le réseau diffractant, un second miroir parabolique et une fente de sortie. Les caractéristiques essentielles d'un monochromateur sont :

- la taille des fentes
- le nombre de traits par millimètre du réseau diffractant
- la focale des miroirs

Il est à noter qu'au lieu d'un réseau diffractant, un prisme ou un interféromètre peuvent être utilisés. Nous nous contenterons de détailler le cas du réseau diffractant, qui correspond à nos conditions d'expérimentation.

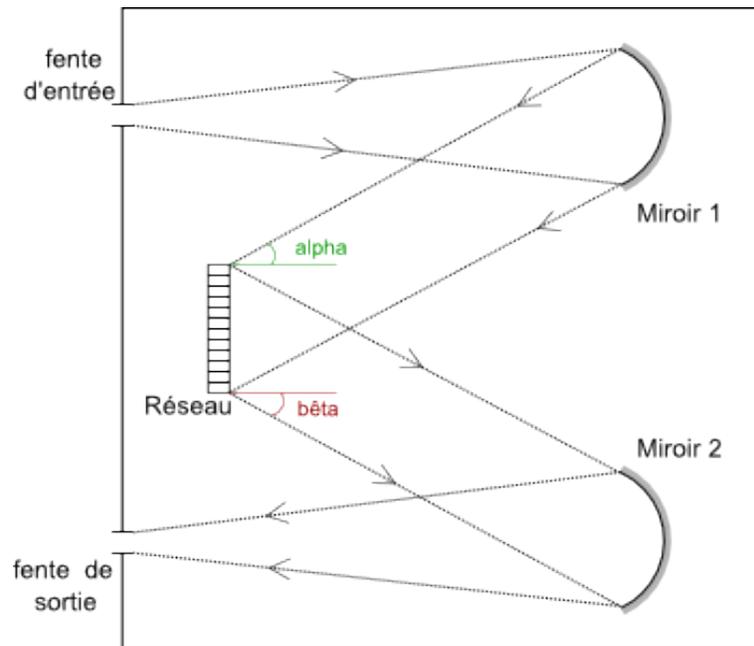


FIGURE 2.2: Schéma d'un monochromateur

Nous allons nous chercher à connaître la précision d'un monochromateur en fonction de ses caractéristiques .

Prenons un réseau de  $N$  fentes et deux faisceaux lumineux parallèles  $L_1$  et  $L_2$  de longueur d'onde  $\lambda$  arrivant sur deux fentes successives du réseau. Notons  $d$  le pas du réseau,  $\alpha$  l'angle d'incidence et  $\beta$  l'angle de diffraction, la figure 2.3 nous présente cette situation.

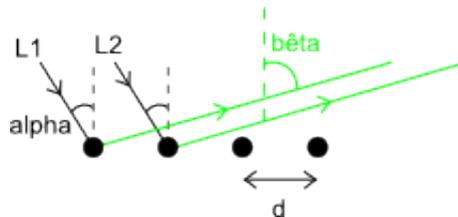


FIGURE 2.3: Évaluation de la différence de chemin optique des rayons diffractés par deux fentes consécutives

La différence de chemin optique  $\delta$  entre  $L_1$  et  $L_2$  après diffraction est de

$$\delta = d (\sin(\alpha) - \sin(\beta)) = m\lambda \quad (2.1)$$

avec  $m$  l'ordre de diffraction.

Pour chaque onde on a donc un déphasage de  $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$ , alors on peut écrire l'amplitude du signal diffracté par les N fentes du réseau au premier ordre

$$A = 1 + \exp(i\varphi) + \exp(2i\varphi) + \dots + \exp((N-1)i\varphi)$$

$$A = \frac{1 - \exp(iN\varphi)}{1 - \exp(i\varphi)} = \exp\left((N-1)i\frac{\varphi}{2}\right) \left(\frac{\sin\left(N\frac{\varphi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)}\right)$$

Ce qui nous donne pour l'intensité mesurée du signal

$$I = |A|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N\pi\delta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi\delta}{\lambda}\right)} \tag{2.2}$$

Nous allons maintenant chercher à calculer  $\Delta\beta_i$  la "largeur" angulaire de l'intensité diffractée pour une longueur d'onde  $\lambda_i$ , à un angle de diffraction  $\beta_i$ . En dérivant l'équation 2.1 à  $\alpha$  fixé, on obtient

$$\Delta\delta = d \cos(\beta_i) \Delta\beta_i$$

De l'équation 2.2, on déduit que l'intensité du signal diffracté est maximale pour  $\delta = m\lambda_i$  et nulle pour  $\delta = \left(m + \frac{1}{N}\right) \lambda_i$  comme on peut le voir sur le graphique 2.4. L'écart entre un maximum de l'intensité et l'annulation la plus proche est donc de  $\Delta\delta = \frac{\lambda_i}{N}$ .

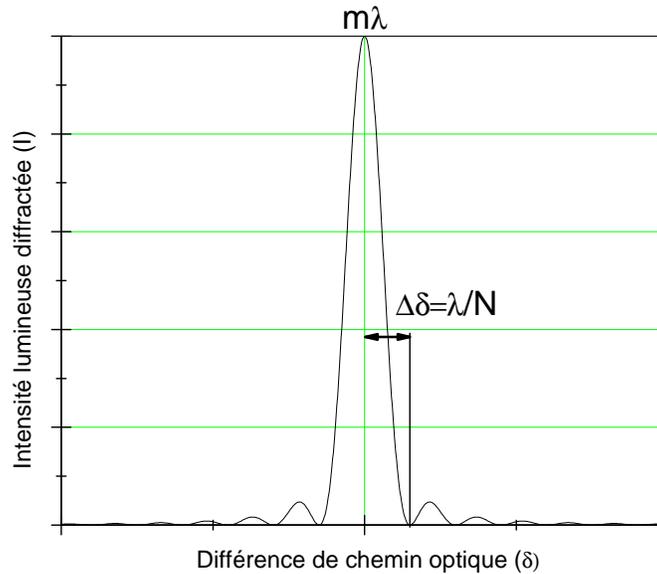


FIGURE 2.4: Intensité diffractée en fonction de la différence de chemin optique

Ce qui nous donne donc pour

$$\Delta\beta_i = \frac{\lambda_i}{dN \cos(\beta_i)}$$

Si on trace l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, on obtient le graphique 2.5.

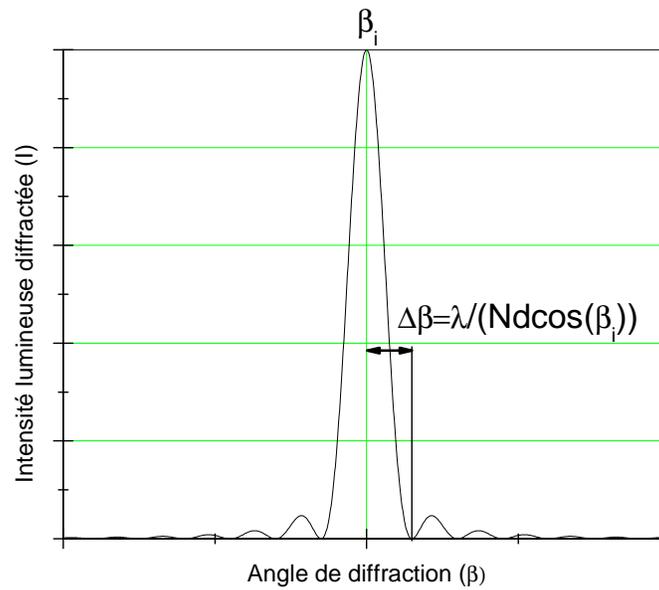


FIGURE 2.5: Intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction pour une longueur d'onde donnée

On comprend donc que le signal diffracté de deux longueurs  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  ne pourra être résolu que si l'écart  $\Delta\beta$  entre leurs angles de diffraction respectifs est supérieur à la largeur angulaire de chacun des pics. On arrive alors à la relation donnant la résolution chromatique de notre système

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \leq mN$$

La résolution augmente donc si on se place à l'ordre 2 de diffraction, mais l'intensité recueillie diminue drastiquement. On comprend aussi que pour un faisceau lumineux donné, plus le réseau diffractant possède une forte densité de fentes, plus la résolution est grande. La comparaison de spectres effectués en un même point d'un échantillon de ZnO avec deux réseaux différents, un de 600 traits par millimètre et un autre de 1800 traits par millimètre, montrée sur la figure 2.6 nous prouve cet état de fait. La taille de la zone illuminée du réseau étant la même dans les deux cas, la résolution en longueur d'onde a été améliorée d'un facteur 3 grâce au changement de réseau.

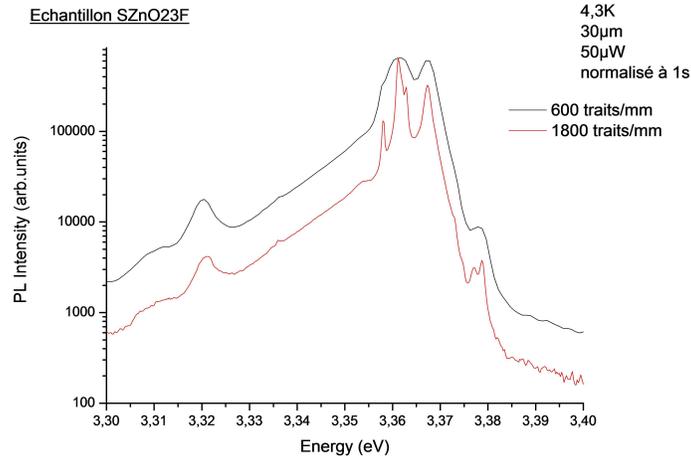


FIGURE 2.6: Comparaison de deux spectres de PL de ZnO effectués en un même point avec deux réseaux différents

Maintenant que nous connaissons le pouvoir de résolution d'un monochromateur en fonction du réseau qui est utilisé, nous allons nous intéresser à l'importance de la focale des miroirs (et donc de la taille du monochromateur) et de la taille des fentes d'entrées et de sortie. La figure nous donne une vue schématique du parcours optique avant la fente de sortie.

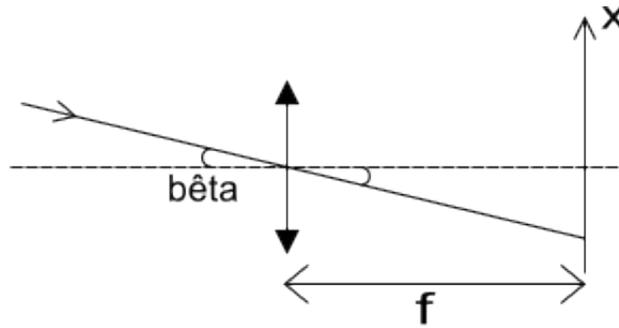


FIGURE 2.7: Schéma du parcours optique avant la fente de sortie

On a toujours  $\beta$  l'angle de diffraction,  $f$  est la focale du miroir et  $x$  la position de l'image. On a donc :

$$x = f \times \tan(\beta)$$

$$\text{soit } \Delta x = f \frac{\Delta \beta}{\cos^2(\beta)}$$

$$\text{d'où } \frac{\Delta \lambda}{\Delta x} = \frac{d \cos^3(\beta)}{mf} \simeq \frac{d}{mf} \text{ si on suppose } \beta \sim 0$$

La figure 2.8 nous montre la différence observable entre deux spectres réalisés avec des réseaux équivalents, mais en augmentant la focale des miroirs.

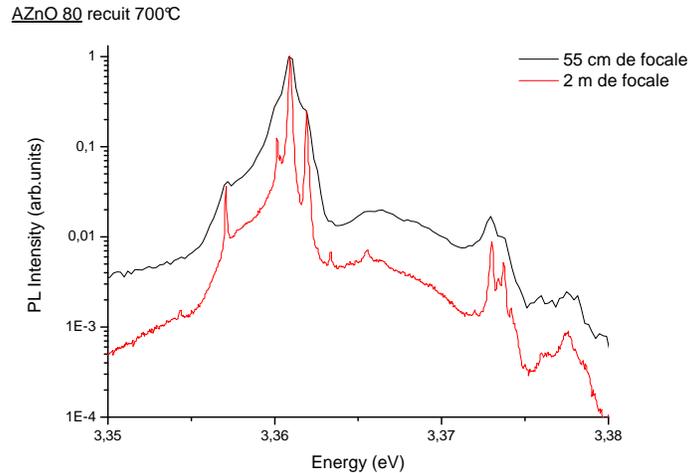


FIGURE 2.8: Influence de la focale des miroirs d'un monochromateur sur la résolution d'un spectre

Le plus petit  $\Delta x$  observable correspond à la taille des fentes, on a donc une résolution en  $\lambda$  qui peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta\lambda_{\min} = \frac{da}{mf}$$

avec  $a$  la taille des fentes.

Communément, nous avons utilisé un spectromètre de 0.55 m de focale avec deux réseaux échangeables, un à 600 traits par millimètre et un autre à 1800 traits par millimètre avec des fentes de 50  $\mu\text{m}$ ; ce qui nous donne des résolutions en longueur d'onde au premier ordre de, respectivement,  $1.5 \times 10^{-1} \text{ nm}$  et  $5 \times 10^{-2} \text{ nm}$ . De plus, grâce à une collaboration avec le laboratoire du GEMAC, nous avons pu profiter d'un banc de PL haute résolution comprenant deux monochromateurs de 1 mètre de focale avec des réseaux de 1800 traits par millimètres. Ce montage, avec des fentes de 20  $\mu\text{m}$ , permet d'obtenir une résolution en longueur d'onde au premier ordre de  $5 \times 10^{-3} \text{ nm}$ . Pour ne pas être limité en résolution par la taille des pixels d'une caméra CCD, on lui préfère l'utilisation d'un photomultiplicateur.

L'émission d'un matériau semi-conducteur varie avec la température de mesure, une partie des recombinaisons ne sont visibles qu'à basse température et les recombinaisons non radiatives s'activent avec la température, diminuant l'intensité de la luminescence. Il est donc fréquent de trouver un système de refroidissement dans un montage de PL. Dans notre cas, nous avons utilisé un cryostat refroidi à l'hélium liquide permettant de descendre à une température de 4.2 K couplé à un système de chauffage permettant de faire varier la température jusqu'à 300 K.

### Les différents types d'expérience de luminescence

On différencie plusieurs types de photoluminescence suivant le moyen d'excitation, la taille de la zone qui est observée ou encore la façon dont les spectres sont récupérés.

La plus courante et qui est aussi celle que nous avons mise en oeuvre le plus souvent, est la photoluminescence macroscopique continue. Pour ce faire, on utilise une source continue de photons dont l'énergie est supérieure au gap. L'acquisition des spectres est ensuite réalisée à l'aide d'un spectromètre et d'une caméra CCD comme décrit plus haut. Un photomultiplicateur peut parfois remplacer la caméra.

En parallèle de la photoluminescence macroscopique, il existe des expériences de photoluminescence microscopique où on concentre le faisceau de la source par le biais d'un objectif de microscope. Ceci permet de sonder une zone beaucoup plus réduite (de l'ordre de quelques

microns), mais nécessite une mise en oeuvre plus lourde. Il faut un système de détection supplémentaire pour observer le positionnement du faisceau sur l'échantillon, la collection de la lumière émise par l'échantillon est plus difficile et le système est sensible aux vibrations.

Comme on a pu le dire plus haut, il existe des sources laser dont on peut contrôler, dans une certaine mesure, la longueur d'onde d'émission. Ceci permet d'effectuer des expériences d'excitation de photoluminescence, c'est à dire que l'on fait varier l'énergie des photons incidents et que l'on mesure la luminescence à une longueur d'onde donnée pour avoir une information sur le type de canaux d'émission dont dépend la luminescence que l'on observe. Il existe aussi des expériences de photoluminescence sélectives, où cette fois ci on va fixer l'énergie de l'excitation pour observer le spectre correspondant. Ceci permet, entre autre, de relier une transition excitonique à sa transition à deux électrons.

La photoluminescence est un processus hors équilibre, c'est-à-dire qu'il faut amener le système dans un état excité pour qu'il émette des photons en revenant à son état d'équilibre. C'est donc un phénomène qui possède une durée de vie variable selon le type d'émission. La photoluminescence résolue en temps s'intéresse à cet aspect. En utilisant une source pulsée qui émet des photons durant un court laps de temps, couplée avec une caméra qui peut mesurer l'évolution temporelle du signal plutôt que de l'accumuler sur un temps important par rapport au temps caractéristique de désexcitation, on peut observer la décroissance du signal émis par l'échantillon après qu'il ait été excité. Ceci permet d'obtenir des informations sur le temps de vie des porteurs en fonction de la longueur d'onde d'émission, ce qui renseigne sur le type de recombinaison en jeu et permet entre autres de mettre en évidence la présence de transitions non radiatives.

Pour faire luminescer un semi-conducteur, on peut utiliser d'autres méthodes que l'excitation optique. Par exemple, on peut utiliser un courant électrique, on parle alors d'électroluminescence. C'est le phénomène qui est exploité dans les diodes électroluminescentes, mais il nécessite beaucoup de travail sur le matériau pour être mis en oeuvre (réalisation d'une jonction p-n, prise de contact, banc de mesure particulier pour analyser l'émission ...). On peut aussi utiliser un canon à électrons comme source d'excitation, on parle alors de cathodoluminescence. On utilise en général le canon à électrons d'un microscope électronique à balayage (MEB), ce qui permet d'un côté de faire des images MEB de l'échantillon et plus particulièrement de la zone à observer, et de réaliser ensuite des spectres en différents points ou sur des zones étendues. Une telle technique possède les inconvénients classiques d'une mesure MEB, à savoir le petit volume de l'enceinte et donc des échantillons étudiés, la nécessité d'extraire les charges de l'échantillon, couplée aux contraintes de la collection de la lumière qui nécessite des réglages très fins. Cependant, cette technique est extrêmement utile pour observer des nanostructures.

On a pu voir qu'il existe de nombreux moyens d'exciter un matériau pour le faire luminescer et aussi de nombreux moyens d'étudier le signal qu'il émet en fonction des informations que l'on cherche à obtenir. Nous allons maintenant nous intéresser à la théorie de l'émission de photons par un matériau, les différents types de recombinaisons qui existent et leurs propriétés.

## 2.2 Les différents types de recombinaisons radiatives

La luminescence correspond à l'émission de photons autre que celle relative au rayonnement du corps noir. Pour ce faire, il faut que le système soit dans un état hors équilibre et c'est en revenant à l'équilibre qu'il émet des photons. On peut utiliser différents moyens d'excitation pour amener le système hors équilibre, par exemple un courant électrique, on parle alors d'électroluminescence, un faisceau d'électrons, on parle alors de cathodoluminescence, un frottement mécanique, on parle alors de triboluminescence ou encore des photons, on parle alors de photoluminescence. La luminescence est une propriété que l'on retrouve principalement dans les matériaux possédant un gap direct (i.e. pour lequel le maximum de la bande de valence est aligné avec le minimum de la bande de conduction), car l'émission de photon se fait de manière privilégiée à vecteur d'onde constant. La luminescence de matériau à gap indirect est possible bien que peu probable. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé des expériences de photoluminescence pour caractériser nos échantillons. Dans ce cas, l'absorption d'un photon avec une énergie supérieure au gap du matériau entraîne un électron de la bande de valence vers la

bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. C'est un processus très rapide et qui est suivi par la thermalisation de l'électron et du trou vers des états d'énergie plus faible via l'émission de phonons pour finir par la recombinaison radiative ou non de l'électron et du trou. Ce dernier processus possède un temps caractéristique du type de recombinaison mis en jeu. On parle de temps de vie des porteurs.

Nous allons nous intéresser ici à la théorie de la luminescence, détailler les différents types de recombinaisons radiatives observables, leurs origines et leurs propriétés. Nous nous penchons aussi sur le problème de l'émission non radiative qui est en général reliée au désordre et aux défauts présents dans le matériau, bien qu'une partie des défauts soient des centres de recombinaisons radiatives.

### 2.2.1 L'exciton libre

#### L'exciton

L'exciton est une quasi particule neutre, formée d'un électron lié à un trou par interaction coulombienne, qui existe dans les cristaux non métalliques et certains liquides[26]. Un exciton peut se former lors de l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap, l'électron photogénéré dans la bande de conduction s'associant avec le trou laissé dans la bande de valence. Pour que cela soit possible, il faut que le matériau soit de suffisamment bonne qualité cristalline. L'énergie de liaison de l'électron avec le trou est appelée énergie de liaison excitonique. Cette énergie varie selon que le trou en jeu dans l'exciton provient de la bande de valence A, B ou C (on parlera alors d'exciton A, B ou C); à savoir que l'exciton A est le plus probable. Si dans la suite rien n'est précisé, il faudra comprendre qu'il s'agit d'excitons A.

L'exciton peut donc être comparé à l'atome d'hydrogène, avec pour différence majeure que les masses effectives des constituants de ce pseudo atome d'hydrogène sont beaucoup moins différentes que pour le vrai[27].

On distingue deux types d'exciton en fonction des matériaux[27] :

- **L'exciton de Frenkel**, que l'on trouve dans les matériaux à faible constante diélectrique. Le rayon de Bohr de l'exciton est alors petit (environ de la taille de la maille élémentaire) du fait de la forte interaction coulombienne. Ce type d'exciton est très localisé et a une énergie de liaison forte (entre 0.1 eV et 1 eV)
- **L'exciton de Wannier-Mott**, que l'on trouve dans les matériaux à forte constante diélectrique. Les électrons de la bande de valence écrantent alors l'interaction coulombienne liant l'exciton, induisant un rayon de Bohr de l'exciton relativement grand (quelques centaines d'angströms). Ce type d'exciton est donc délocalisé sur plusieurs mailles élémentaires, de plus il a une énergie de liaison relativement faible (environ 0.01 eV). C'est ce type d'exciton qu'on retrouve le plus souvent dans les semi-conducteurs.

La figure 2.9 nous présente une vue schématique de ces différents excitons.

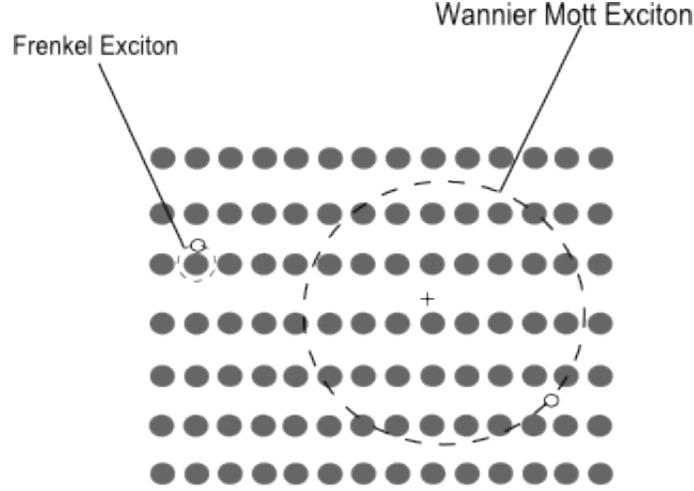


FIGURE 2.9: Représentation de la fonction enveloppe d'excitons de Wannier-Mott et de Frenkel [27]

Le modèle hydrogénoïde mène à des énergies propres pour l'exciton de la forme[27] :

$$E_n = E_g - \frac{\mu^* e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$$

avec  $E_g$  l'énergie du gap,  $\mu^*$  la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ),  $n$  le nombre quantique principal; le dernier terme de l'équation correspond à l'énergie cinétique qui induit l'élargissement de la raie de l'exciton libre. Si on néglige le terme lié à l'énergie cinétique (postulat plausible à basse température), on peut aussi écrire simplement :  $E_n = E_g - \frac{E_X}{n^2}$  avec  $E_X$  l'énergie de liaison excitonique. On a donc :

$$E_X = \frac{\mu^* e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2} = 13.6 \frac{\mu^*}{\varepsilon_0^2} (\text{eV})$$

En utilisant la masse réduite de l'exciton, on peut aussi calculer le rayon de Bohr de l'exciton :

$$a_0 = \frac{\hbar \varepsilon_0}{\mu^* e^2} n^2$$

Les valeurs expérimentales de ces constantes se trouvent facilement dans la littérature :

Paramètres	
$E_{\text{gap}}$ (eV) à 4.3 K	3.436[28], 3.435[29], 3.438[30], 3.437[31], 3.445[32]
Énergie de liaison excitonique $E_X^A$ (meV)	60.9[28], 42[29], 60[33], 64[30], 60.4[34], 59.5[34], 60[31], 67[32]
Masse effective de l'exciton $\mu^*$ ( $m_0$ )	0.31[28], 0.20[29]
Rayon de Bohr de l'exciton (Å)	14[28], 22[29]

TABLE 2.1: Différents paramètres excitoniques pour le ZnO

Les valeurs pour l'énergie du gap et l'énergie de liaison excitonique qui seront utilisées sont, respectivement, 3.437 eV et 60 meV.

Cette énergie de liaison excitonique importante (pour l'idée, à 300 K l'énergie thermique  $k_B T$  vaut 25 meV et en comparaison, l'énergie de liaison excitonique du GaN est de 24-25 meV) implique que des effets excitoniques sont observables et potentiellement utilisables à des températures supérieures à 300 K.

La figure 2.10 nous montre une représentation visuelle d'un exciton libre. Les excitons photogénérés peuvent aussi se retrouver liés à des défauts (dopants, dislocations ...), nous traiterons ce cas ultérieurement.

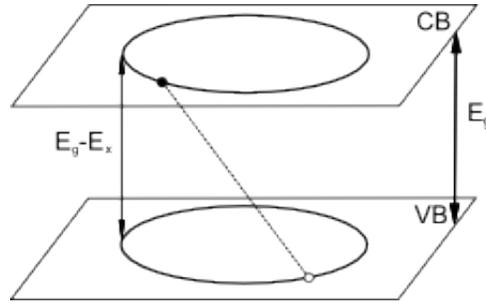


FIGURE 2.10: Schéma d'un exciton libre[26]

### Le polariton et les bandes de polariton

Un polariton est un complexe résultant de l'interaction polarisante entre une onde électromagnétique et un oscillateur résonnant à la même fréquence. L'oscillateur peut être un ou plusieurs atomes, électrons, trous ou leurs combinaisons. Les polaritons peuvent donc décrire l'interaction entre excitons et photons, phonons optiques et photons ou bien encore photons et plasmons[26]. Les phonons sont des modes de vibrations collectives des atomes formant le cristal, les plasmons sont des oscillations collectives des porteurs libres. Pour notre étude, nous nous intéresserons au cas de l'interaction excitons-photons (car observable dans le cas de l'exciton libre du ZnO). La figure 2.11 nous montre les différentes courbes de dispersion; celle des excitons libres est parabolique alors que celle des photons est une droite. Au niveau de l'intersection de ces deux courbes, la courbe de dispersion des polaritons présente un maximum d'interaction entre l'exciton et le photon. Avant le coude de la courbe de dispersion des polaritons, la particule se comporte comme un photon alors qu'après elle se comporte comme un exciton libre[35]. Des transitions depuis la branche basse de la courbe de dispersion des polaritons (Lower Polariton Branch ou LPB en anglais) comme depuis la branche haute (Upper Polariton Branch ou UPB en anglais) sont possibles.

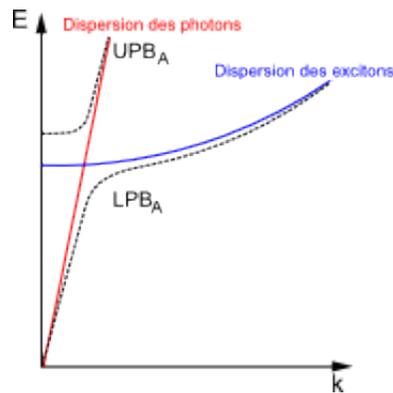


FIGURE 2.11: Courbes de dispersion des polaritons (courbes en pointillés), des excitons libres et des photons (courbes en trait plein)[35]

### Diagramme de configuration et phonon

Un phonon est une quasi particule représentant un quantum d'énergie de vibration dans un cristal. Il existe deux types de phonons dans un solide : des phonons "acoustiques" et "optiques"; ces différents types de phonons pouvant être longitudinaux ou transverses. Les phonons acoustiques correspondent aux ondes sonores se propageant dans le réseau cristallin. Les phonons optiques, quant à eux, sont observables dans des cristaux comportant plusieurs atomes par maille. On les désigne phonons optiques car dans les cristaux ioniques, ils sont facilement excités par les ondes lumineuses.

Pour comprendre l'importance des phonons dans le cadre des recombinaisons radiatives, nous allons introduire un type de représentation qu'on appelle diagramme de coordonnées de configuration. Ceci correspond à représenter l'énergie potentielle d'un atome en fonction de son positionnement dans le réseau. L'idée est qu'un atome dans un réseau se trouve dans un environnement qui n'est pas statique, sa position oscille autour d'une position moyenne entraînant des variations du champ électromagnétique du cristal[26].

Pour plus de simplicité, nous nous contenterons du cas à une dimension et appliquerons l'approximation harmonique. L'énergie potentielle des différents états de l'atome correspond alors à des paraboles. La figure 2.12 présente l'énergie potentielle d'un atome pour son état fondamental et son premier état excité.  $x_0$  représente la position moyenne de l'atome dans son état fondamental, et  $x'_0$  celle dans son premier état excité. Généralement,  $x_0$  et  $x'_0$  sont différents. A l'équilibre, un électron de l'atome se trouve au minimum de potentiel a quand l'atome est stationnaire dans un cristal stationnaire (hypothèse cohérente à basse température). Lorsque l'atome se trouve excité (par exemple par un photon incident), l'électron va passer de l'état fondamental au premier état excité, cette transition est beaucoup plus rapide que la vibration du réseau, elle se fait donc à  $x$  constant, sur le schéma, l'électron se retrouve en b. b ne correspond pas au minimum de l'énergie potentielle du premier état excité, il y a alors relaxation de b vers c. L'atome se déplace alors de  $\Delta x = x_0 - x'_0$ , l'énergie perdue dans ce processus est dissipée sous forme de déplacement de l'atome i.e. de phonon(s). L'électron peut revenir dans son état fondamental via l'émission d'un photon ( $c \rightarrow d$ ) et relaxation grâce à l'émission de phonon(s) ( $d \rightarrow a$ ). Ce modèle explique le décalage en énergie entre l'absorption et l'émission (ou décalage de Stokes).

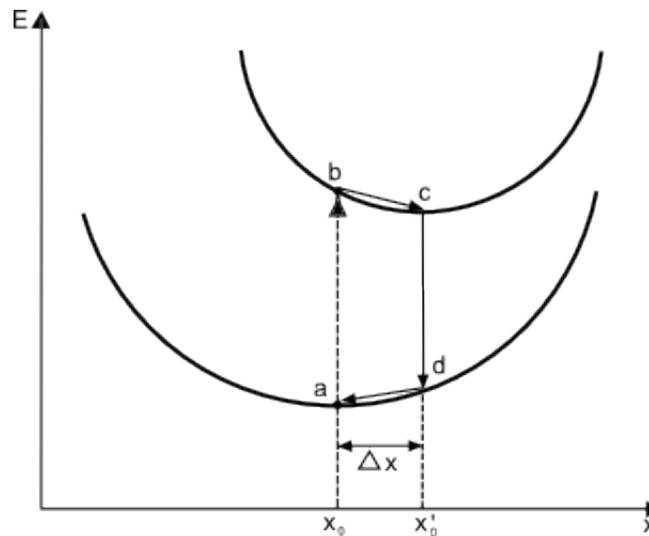


FIGURE 2.12: Diagramme des coordonnées de configuration dans un cas mono dimensionnel[26]

Sur la figure 2.13, on a rajouté différents états vibrationnels accessibles pour l'état fondamental et le premier état excité. Même si l'absorption (ou l'émission) depuis l'état vibrationnel nul est plus probable, celle depuis des états vibrationnels plus élevés (représenté par les flèches en pointillés) est possible. Ce phénomène devient de plus en plus probable à mesure que les niveaux vibrationnels se remplissent avec l'augmentation de la température, expliquant l'élargissement des raies (d'émission ou d'absorption) avec l'augmentation de la température[27]. Il est à noter que pour plus de simplicité, nous n'avons représenté qu'un type de niveaux vibrationnels.

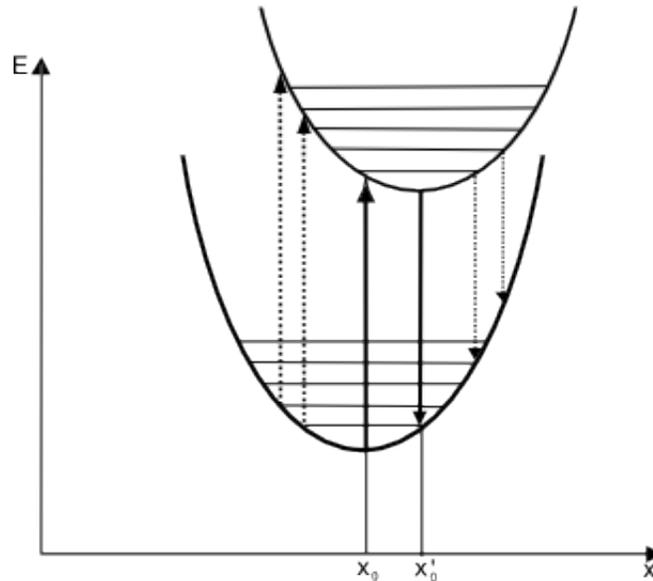


FIGURE 2.13: Diagramme des coordonnées de configuration avec un type de niveau vibrationnel représenté par les ligne horizontales[27].

Les phonons de type Longitudinaux Optiques (LO) sont favorisés car ils produisent le champ de polarisation le plus fort [26], donc le changement de potentiel par unité de déplacement le plus important. C'est pourquoi en PL, on voit principalement les répliques phonons associées aux phonons LO.

Bien qu'on ait introduit la notion de phonon dans la partie relative aux excitons, ils n'y sont pas cantonnés. Toute recombinaisons radiatives peut se faire via l'émission de phonon(s), on verra aussi plus tard qu'ils peuvent aussi jouer un rôle dans les transitions non radiatives.

### 2.2.2 Les excitons liés

Comme on l'a dit précédemment, un exciton peut se retrouver lié à des défauts étendus, des impuretés ou des dopants ; plutôt que d'être "libre" (et donc délocalisé sur l'ensemble du matériau).

Une façon de visualiser la liaison d'un exciton sur un site est la suivante : le défaut vient créer un puits de potentiel d'une profondeur  $E_i$ , sur lequel un exciton peut se piéger. Cet état étant d'une énergie inférieure à celui de l'exciton libre, il est plus stable et donc favorisé. Cette image simple permet de comprendre les différentes caractéristiques de transitions relatives à des excitons liés :

- Dans ce modèle, on s'attend à ce que ces transitions soient plus importantes que celles liées aux excitons libres (dans la limites des sites disponibles), ce qui est communément observé.
- L'énergie d'une transition relative à un exciton lié aura pour énergie celle d'une transition relative à un exciton libre diminuée de la profondeur du puits de potentiel  $E_i$ , qu'on appelle aussi énergie de localisation.

$$E_{\text{exciton lié}} = E_g - E_X - E_i$$

- Avec l'augmentation de la température, l'énergie thermique fournie au système va permettre de délocaliser les excitons liés de leur site. L'intensité de l'émission des excitons liés

va donc diminuer au profit de celle des excitons libres. La figure 2.14 nous montre l'évolution en température du bord de bande d'un échantillon de ZnO. On y voit clairement la chute de la luminescence relative aux excitons liés et l'augmentation relative de celle correspondant aux excitons libres (la diminution globale de l'intensité de luminescence provient de l'activation de sites non radiatifs dont nous discuterons au paragraphe 2.2.7).

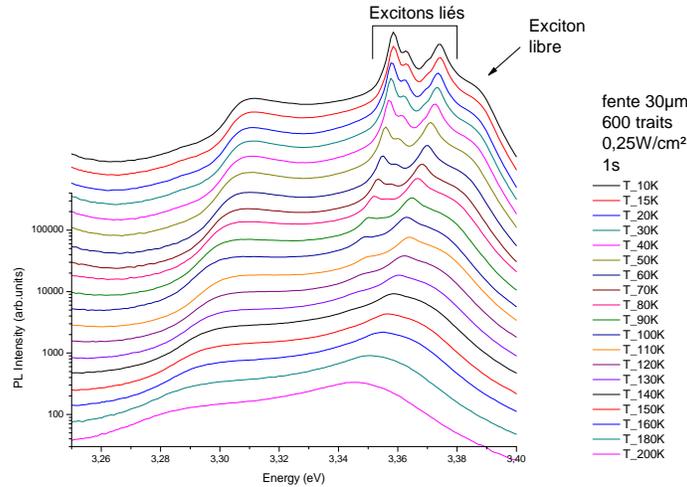


FIGURE 2.14: Évolution en température du bord de bande d'un échantillon de ZnO : disparition des transitions relatives aux excitons liés au profit des recombinaisons excitoniques libres.

On en trouve une description un peu différente dans le livre "Optical process in Semiconductors"[26], un exciton lié y est décrit comme étant (dans le cas d'un site donneur) un trou libre combiné avec un donneur neutre formant ainsi un ion excitonique chargé. Le trou associé se déplaçant dans le champ électrostatique du dipôle fixe, déterminé par la position instantanée de l'électron, se déplace aussi autour du donneur comme représenté dans la figure 2.15. La même chose est envisageable pour un site accepteur en inversant trou et électron. Dans la suite, on notera  $D^+X$  les transitions relatives à un exciton lié sur un donneur neutre, et  $A^-X$  pour celles relatives à un exciton lié sur un accepteur neutre.

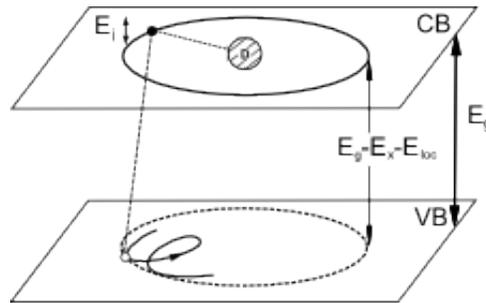


FIGURE 2.15: Vue schématique d'un exciton lié sur un donneur[26]

Tout comme l'exciton libre, les excitons liés peuvent être dans un état excité ou rotationnel, donnant lieu à des émissions à des énergies supérieures mais moins probables (donc moins intenses). Le cas d'excitons liés à des impuretés ionisées est aussi possible, on notera ces transitions  $D^+X$  et  $A^-X$  (respectivement pour un site donneur ionisé et pour un site accepteur ionisé).

Il est possible d'extraire une concentration de dopants du rapport entre l'intensité de la raie excitonique liée relative au dopant et de celle de l'exciton libre. Ceci fournit un outil de

caractérisation très rapide, facile à mettre en oeuvre et puissant. Toute fois ceci nécessite des courbes d'étalonnage, qui ne sont pas forcément aisées à obtenir, et des pré-requis (grande qualité de matériau pour voir l'exciton libre à basse température, connaissances avancées du spectre du matériau ...) qui nous empêche d'appliquer cette méthode au ZnO.

Mais les recombinaisons excitoniques ne sont pas les seules recombinaisons radiatives observables que l'on peut observer dans un semi conducteur.

### 2.2.3 Les transitions à deux électrons

Lorsqu'une recombinaison excitonique liée à un défaut (donneur ou accepteur) a lieu, le plus généralement, le défaut retrouve alors son état fondamental (1s). Il est aussi possible que la recombinaison se fasse en laissant le site dans un état excité (généralement 2s ou 2p). Dans le cas d'un défaut donneur, l'électron lié au donneur passe alors de son état fondamental à un état excité lors de la recombinaison. Ce type de transition est appelé une transition à deux électrons (on trouve généralement dans la littérature le terme de "two electrons satellite" ou TES) et permet d'accéder à l'énergie de ionisation du défaut en question.

Dans le cadre de l'approximation des masses effectives, en supposant que le défaut suit un comportement de type hydrogénoïde, la différence d'énergie entre la transition à un électron (notée pour un donneur  $D^*X$ ) et celle à deux électrons (notée toujours dans le cadre d'un donneur  $(D^*X)_{2e}$ ) vaudra[35] :

$$E_{D^*X} - E_{(D^*X)_{2e}} = E_{D^*} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$$

Les TES observables provenant en général des niveaux  $n=2$  (en fait le plus souvent 2p, les TES reliées au niveau 2s étant d'intensité plus faible), cette différence d'énergie vaut alors  $\frac{3}{4}E_{D^*}$  et permet donc une évaluation rapide de l'énergie d'ionisation du site donneur. Il est à noter qu'on va avoir en fait la superposition des raies liées aux niveaux  $2p_{-1}$ ,  $2p_0$  et  $2p_1$  (en plus de celle liée à 2s) ce qui vient grandement gêner l'observation de ces raies ; seules des mesures en champs magnétiques permettent d'être catégorique dans ce cas.

Dans cette approximation, on peut exprimer l'énergie d'ionisation par rapport à la constante de Rydberg [35] :

$$E_{D^*} = R^* = \frac{m_0^*}{\epsilon_r^2} R_y$$

Pour être tout à fait juste, il faudrait rajouter un terme  $\Delta E_{cc}$  correspondant à la déviation du niveau 1s par rapport au modèle hydrogénoïde ; ce terme de correction est appelé correction de cellule centrale[36]. Ceci nous donne :

$$E_{D^*} = R^* + \Delta E_{cc}$$

Pour GaAs, ce terme de correction ne dépasse pas 0.2 meV[36], nous nous permettrons donc de le négliger en première approximation.

Il est à noter qu'en 1960, J.R. Haynes a proposé une loi empirique permettant de relier l'énergie d'ionisation d'un défaut à l'énergie de localisation d'un exciton sur ce même défaut[37] :

$$E_{loc^i} = \alpha E_{ionisation^i} + \beta$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  des constantes. Cette loi empirique a ensuite été vérifiée par de nombreux groupes de recherche ; sa validité pour les excitons liés à des donneurs neutres ou ionisés dans ZnO a été démontrée par le groupe de Meyer et al.[38]. Ils ont obtenu des valeurs pour  $\alpha$  et  $\beta$  de, respectivement, 0.37 et -4.2 meV pour des donneurs neutres et de 0.50 et -23 meV pour des donneurs ionisés. Les valeurs obtenues pour les donneurs neutres sont en accord avec celles données par Schildknecht et al.[39] et par Meyer et al. préalablement[7].

### 2.2.4 Les recombinaisons bande à bande

Dans un matériau semi-conducteur parfait, les électrons et les trous se thermalisent et s'accumulent aux extrema de la bande de conduction et de valence. Si le matériau possède un gap direct et que les transitions de dipôle électrique sont possibles, alors la paire électron/trou aura une forte probabilité de se recombiner radiativement. Dans le cas d'un matériau à gap indirect, une recombinaison radiative ne pourra se faire que via l'émission conjointe de phonon(s), dont la probabilité est faible comparée à celle des recombinaisons non radiatives. C'est pour cela qu'en règle générale, on dit d'un matériau à gap indirect qu'il ne luminesce pas. L'émission bande à bande correspond à la recombinaison d'électrons libres et de trous libres depuis leur bande respective[35].

Ce type d'émission n'est pas observable dans ZnO (ce matériau étant encore loin d'être "parfait") à basse température. A plus haute température (i.e. 300 K), l'exciton libre domine (l'énergie thermique n'étant pas suffisante pour dissocier la paire excitonique), cette luminescence n'est donc pas observable.

### 2.2.5 Les recombinaisons "bande-niveau"

Il s'agit de la recombinaison entre un porteur libre et un porteur localisé sur une impureté. Si le porteur libre est un électron, on parlera alors de  $e-A^\circ$  ( $e$  désignant l'électron libre et  $A^\circ$  le trou sur un site accepteur non ionisé); dans le cas d'un trou libre, on parlera de  $D^\circ-h$  ( $D^\circ$  désignant l'électron localisé sur un site donneur neutre et  $h$  le trou libre). Du fait de la localisation de porteur sur une impureté, ce genre de transition n'est visible qu'à basse température avant que l'impureté ne soit ionisée (et donc le porteur délocalisé).

L'énergie d'une telle transition est donnée par l'équation :

$$E_{eA^\circ(hD^\circ)} = E_g - E_{A(D)} + \alpha k_B T$$

avec  $E_{A(D)}$  l'énergie d'ionisation de l'accepteur (respectivement du donneur) et  $\alpha$  un coefficient compris entre  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$ [40]. En général, on prend  $\alpha = \frac{1}{2}$  [41, 42, 43], ce qui marche relativement bien avec les expériences.

### 2.2.6 Les recombinaisons Paire Donneur Accepteur

On trouve fréquemment des sites donneurs et accepteurs dans les matériaux semi-conducteurs; ils sont dit compensés car à l'équilibre, des électrons des sites donneurs vont être capturés (ou compensés) par des sites accepteurs. On se retrouve alors avec des sites donneurs et accepteurs ionisés ( $D^+$  et  $A^-$ ). Lorsqu'on excite optiquement le matériau, il y a création de charges (des électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence) qui vont pouvoir aller se piéger sur les sites ionisés, les neutralisant ( $D^+ + e^- \rightarrow D^\circ$ , et  $A^- + h \rightarrow A^\circ$ )[44]. Lors du retour à l'équilibre, si les fonctions d'onde de l'électron et du trou piégés se superposent, la recombinaison est possible donnant lieu à une transition qu'on nomme paire donneur accepteur (DAP) :  $D^\circ + A^\circ \rightarrow \hbar\omega + D^+ + A^-$ .

L'énergie d'une telle transition est donnée par la formule [35] :

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}}$$

avec  $E_g$  l'énergie de bande interdite du matériau,  $E_{D(A)}$  l'énergie d'ionisation du donneur (respectivement de l'accepteur),  $r_{DA}$  la distance entre le donneur et le accepteur. Le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}}$  correspond à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Les sites donneurs et accepteurs correspondant normalement à des positions du réseau cristallin, la distance  $r_{DA}$  prend des valeurs discrètes (dépendantes du type de réseau et des paramètres de maille), une transition DAP peut donc présenter une série discrète de raies à zéro phonon (ZPL). Toute fois, il arrive que cette série ne soit pas résolue donnant lieu à une bande large plutôt qu'à une série de pics. Ceci peut être dû à une distance  $r_{DA}$  trop importante, la structure discrète n'étant résolue que pour une valeur de  $r_{DA}$  inférieure à 4nm[26].

Une autre caractéristique liée à ce terme coulombien est l'augmentation de l'énergie de la transition DAP avec l'augmentation de la puissance d'excitation. Car lorsqu'on augmente la puissance de pompe, la quantité de sites donneurs et accepteurs occupés augmente, réduisant statistiquement la distance  $r_{DA}$ . Ce décalage vers le bleu est caractéristique d'une transition DAP.

Il est possible d'exprimer l'énergie d'une transition DAP en fonction de la concentration de porteurs majoritaires  $N_{A,D}$ [45] :

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \alpha N_{A,D}^{1/3}$$

avec  $\alpha = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}$  ne dépendant que du matériau.

La figure 2.16 nous donne une représentation schématique des différents types de transitions radiatives que nous venons d'évoquer.

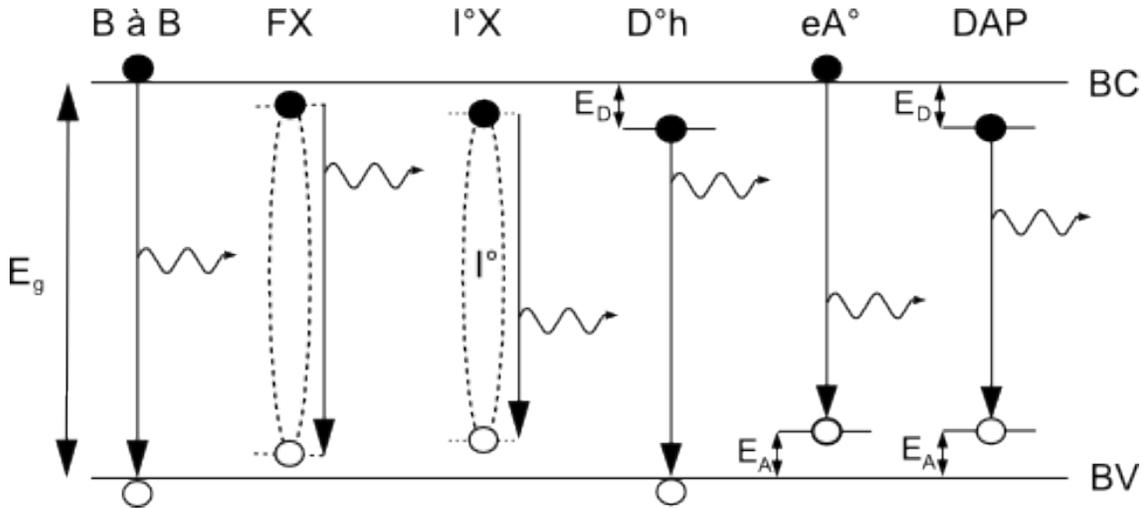


FIGURE 2.16: Représentation schématique des différentes transitions radiatives observables

### 2.2.7 Les transitions non radiatives

Même si l'objet de ce travail est l'étude de la luminescence du ZnO, et donc de ses recombinaisons radiatives, nous ne pouvons pas négliger qu'une paire électron-trou peut aussi se recombiner de manière non radiative. Ceci peut arriver lorsque le matériau, bien que possédant un gap direct, est désordonné.

Les recombinaisons non radiatives présentent un problème fondamental. Contrairement à une recombinaison radiative, concept bien défini et facilement observable, une recombinaison non radiative représente n'importe quelle autre façon de faire se recombiner un électron et un trou sans émettre de photon. C'est un concept vague et vaste, qui représente un défi intellectuel pour élaborer des modèles susceptibles de les représenter. L'étude expérimentale des recombinaisons non radiatives est difficile du fait même de son sujet d'étude ; on cherche à observer un phénomène qui se manifeste par l'absence d'émission là où on aurait pu en attendre une. Les informations qu'on obtiendra seront donc toujours des informations indirectes, l'interprétation n'en étant que plus ardue.

Dans cette partie nous allons nous intéresser à différents types de recombinaisons non radiatives, à savoir la recombinaison en surface ou sur des défauts et l'émission de phonons multiples. Ce ne sont qu'une partie des modèles acceptés aujourd'hui, le domaine des recombinaisons non radiatives restant encore à approfondir. Par exemple, nous ne traiterons pas des recombinaisons de type Auger, qui correspondent à une transmission de l'énergie fournie par l'électron se recombinant avec un trou, à un autre électron qui la dissipera via l'émission de phonons. On peut voir cela comme une collision de trois corps, deux électrons et un trou, qui n'émet pas de photon.

### Les recombinaisons en surface

Du fait de sa nature, une surface perturbe fortement le réseau cristallin. En effet, elle crée de nombreuses liaisons pendantes qui peuvent absorber les impuretés alentour. Ceci peut créer de nombreux états plus ou moins profonds dans la bande interdite qui vont ensuite servir de sites de recombinaison. Une des visualisations possibles[26] de cela en terme de diagramme de bande, est la présence d'un continuum d'états au niveau de la surface reliant la bande de conduction à la bande de valence comme on peut le voir sur la figure 2.17.

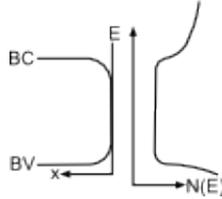


FIGURE 2.17: Schéma de distribution continue d'états à la surface[26]

Il est évident que si un électron et un trou se retrouvent à une distance de la surface qui est inférieure à leur longueur de diffusion, alors ils vont se recombiner à la surface, et qu'une recombinaison au travers d'un continuum d'états est non radiative.

En utilisant ce modèle, on peut interpréter les défauts et les inclusions dans un matériau comme étant des surfaces internes.

### Les recombinaisons sur des défauts ou des inclusions

Prenons un défaut localisé qui peut être représenté comme une surface interne, créant un continuum d'états localisés dans son entourage proche. La figure 2.18 nous donne une vue schématique de l'effet d'un tel défaut sur la structure de bande locale et la répartition de porteur en fonction de l'énergie au niveau du défaut. Cette surface possède un rayon d'action  $r$ , les électrons et les trous qui se trouvent à moins que leur longueur de diffusion  $L$  de son rayon d'action sont aspirés par ce défaut. Ils se recombinent alors de manière non radiative via le continuum d'états. Ce modèle ne présente pas une très forte dépendance vis à vis de la température et peut expliquer une partie de perte de rendement radiatif à basse température[26].

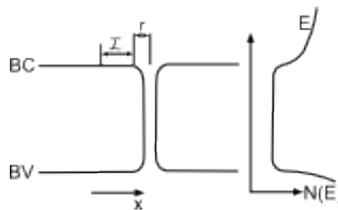


FIGURE 2.18: Schéma d'un défaut induisant un continuum d'états localisés, à gauche structure de bande autour du défaut, à droite concentration de porteurs au niveau du défaut en fonction de leurs énergies[26]

Il a été observé dans des échantillons de GaAs dopés avec du sélénium ou du tellure, où des précipités de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ou de  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  se forment, que le rendement radiatif chute là où la concentration de précipités est dense[26]. La présence de nombreux petits précipités, multipliant les surfaces, a un effet beaucoup plus important sur la luminescence que quelques précipités plus grands.

On définit en général le rendement lumineux par

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}}$$

avec  $P_r$  la probabilité de recombinaison radiative et  $P_{nr}$  celle de recombinaison non radiative. Le terme de  $P_{nr}$  a une dépendance en température qui peut s'écrire

$$P_{nr} = P_{nr0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

avec  $\Delta E$  qui peut être considéré comme étant l'énergie d'activation du site non radiatif. On peut alors réécrire  $\eta$  en fonction de cette dépendance thermique :

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}$$

avec  $C = \frac{P_{nr0}}{P_r}$  une constante.

La figure 2.19 nous présente schématiquement cette idée d'énergie d'activation. Un défaut microscopique vient créer, dans les cas (a) et (b), le piégeage de charge localement ; dans le cas (c) ce sont des contraintes qui sont créées. Dans tous les cas, ceci vient perturber la structure de bande, créant ainsi une barrière de hauteur  $\Delta E$  autour du site de recombinaison. Seuls les porteurs suffisamment chauds ( $k_B T_e > \Delta E$ ) vont pouvoir se recombiner. L'augmentation de la température va donc induire une augmentation des recombinaisons non radiatives (phénomène couramment observé expérimentalement).

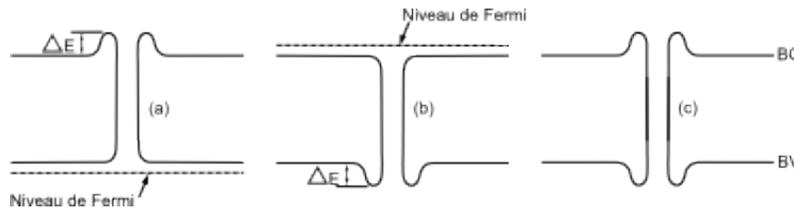


FIGURE 2.19: Centres de recombinaison non radiative et barrière d'énergie : (a) et (b) piégeage de charge localement, (c) création de contraintes dans le matériau[26]

Une autre manière de se le représenter[27, 26], est d'utiliser le diagramme de configuration présenté au paragraphe 2.2.1. La figure 2.20 présente un électron dans un état excité A. Si la température est faible ( $\Delta E > k_B T$ ) le système excité est à la position  $r_A$  ; alors la recombinaison peut se faire de manière radiative de A vers A'. Le système finira de relaxer son énergie par le biais de phonons pour atteindre l'état d'équilibre B. Dans le cas où l'énergie thermique est suffisante, le système excité peut passer de la position  $r_A$  à  $r_C$ . Au point C, l'électron peut se recombiner de manière non radiative et le système rejointre l'état d'équilibre B via l'émission de phonons. Si on note  $\Delta E$  la différence d'énergie entre A et C, alors la probabilité de cette recombinaison non radiative sera de celle de l'équation 2.3.

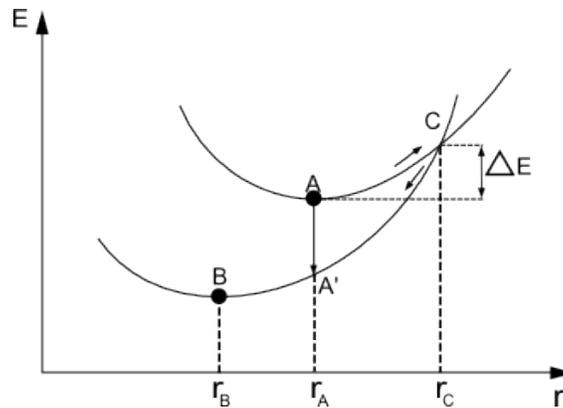


FIGURE 2.20: Diagramme de configuration présentant les deux voies de recombinaisons possibles : radiative de A vers A' et non radiative par C.[26]

On peut aussi décrire l'effet d'un défaut dans un matériau semi-conducteur comme créant un niveau profond (donneur ou accepteur) dans la bande interdite[46]. Des charges viennent alors se piéger sur le défaut, créant localement une zone de déplétion et donc une zone de charge d'espace. Tout ceci induisant une courbure de bande comme représenté sur la figure 2.21 dans le cas d'un défaut donneur créant un niveau d'énergie  $E_D$ .

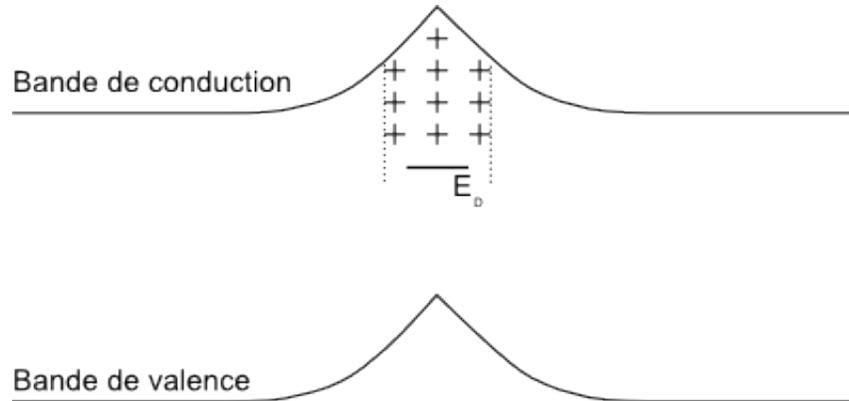


FIGURE 2.21: Représentation schématique de la barrière électrostatique induite par un défaut. La charge positive de donneurs ionisés (zone de déplétion) est représentée par (+). [46]

Il est bon de garder à l'esprit que, même si des défauts peuvent être la cause de recombinaisons non radiatives, il existe de nombreux défauts qui sont liés à des recombinaisons radiatives. Par exemple l'aluminium dans ZnO, qui est une des impuretés les plus répandues, est à l'origine d'une des raies excitoniques liées les plus intenses et les plus souvent observées. De même on trouve dans ZnO une raie à 3.333eV, appelée raie Y, qui est liée à des défauts de structure[7]; nous détaillerons ces différentes raies dans la première partie du chapitre 3.

### L'émission de multiples phonons

Une autre façon imaginable de réaliser une transition non radiative est l'émission de phonons. L'énergie mise en jeu dans une recombinaison étant importante en comparaison de l'énergie dissipée par un phonon, il faudra pour ce faire en émettre plusieurs. Ceci implique une très faible probabilité d'occurrence de ce processus. De plus ce n'est pas réellement une recombinaison mais plutôt une dissipation de l'énergie en excès.

## 2.3 Les méthodes d'identification

### 2.3.1 L'énergie

Le moyen d'identification le plus simple et le plus rapide consiste à étudier la position en énergie à basse température d'une recombinaison car celle-ci est caractéristique du site en jeu. Le recoupement de la position en énergie d'une raie avec la littérature permet en général l'identification du type de défauts, ponctuels ou étendus, correspondant. La forme d'une raie est aussi un indice pour l'identification. Une recombinaison de type excitonique (libre ou liée) aura une raie fine de forme lorentzienne, alors qu'une recombinaison DAP aura une raie plus large avec une forme gaussienne, elle pourra aussi présenter une structuration comme on a pu le dire au paragraphe 2.2.6. Les recombinaisons "bande-niveau" (free to bound) présentent elles aussi une largeur relativement importante, mais elles peuvent présenter une asymétrie provenant du remplissage de la bande à forte excitation.

Cette méthode d'identification, bien que très pratique, ne peut pas se suffire à elle-même. Par exemple, lorsque de nombreuses raies sont présentes dans une gamme d'énergie réduite, il n'est pas toujours aisé de positionner précisément leur énergie respective, et encore moins d'observer leur forme. La possibilité d'avoir la même énergie de recombinaison pour deux transitions différentes

est aussi un problème à prendre en compte. Ce type d'identification n'est donc qu'une étape de dégrossissement et doit être accompagnée d'autres méthodes d'identification si on veut arriver à une conclusion solide.

### 2.3.2 L'évolution avec la puissance

T. Schmidt *et al* [47] ont développé un modèle physique décrivant la dépendance en puissance de l'intensité des principaux types de recombinaisons radiatives, à savoir les recombinaisons excitoniques libres, liées, bande-niveau et DAP. Pour toutes ces recombinaisons, l'intensité de luminescence  $I_{PL}$  peut être reliée à la puissance d'excitation du laser  $L$  par une loi du type :

$$I_{PL} \propto L^k$$

avec une valeur de  $k$  comprise entre 0 et 2 et spécifique du type de recombinaison. Le tracé de la courbe  $\ln(I_{PL}) = f[\ln(L)]$  doit donc nous donner une droite dont la pente est le coefficient  $k$  recherché. Pour fonctionner correctement (et donc obtenir des résultats proches des résultats expérimentaux) le modèle de Schmidt *et al* nécessite de supposer que les concentrations d'accepteurs et de donneurs neutres sont dépendantes de la puissance d'excitation. Dans ce cas là, le modèle nous donne :

$$\begin{aligned} k_{D^*X}(L) &= k_{FX}(L) + k_{D^*}(L) \\ k_{A^*X}(L) &= k_{FX}(L) + k_{A^*}(L) \\ k_{eA^*X}(L) &= k_{A^*X}(L) - \frac{k_{FX}(L)}{2} \\ k_{D^*h}(L) &= k_{D^*X}(L) - \frac{k_{FX}(L)}{2} \\ k_{D^*A^*}(L) &= k_{D^*}(L) + k_{A^*}(L) \end{aligned}$$

En utilisant les valeurs de  $k$  données par le modèle de Schmidt *et al*, ainsi que valeurs de  $k$  expérimentales trouvées dans la littérature, on peut déduire des gammes de valeurs de  $k$  selon le type de recombinaison :

- $k \approx 1.2$  pour des recombinaisons impliquant des excitons libres.
- $k \approx 1.4$  pour des recombinaisons impliquant des excitons liés.
- $k < 1$  pour des recombinaisons de type bande-niveau ou DAP.

Il est à noter que ce modèle ne fonctionne correctement que pour une longueur d'onde d'excitation supérieure au gap et sur deux ordres de grandeur de puissance.

Une étude en puissance permet aussi de faire varier le terme coulombien d'une transition DAP ou d'écranter l'effet Stark de l'émission localisée dans un puits quantique, ce qui induit un décalage de l'énergie caractéristique de la transition, et est un indice de sa nature.

### 2.3.3 L'évolution avec la température

On peut tirer de nombreuses informations de l'évolution en température d'un spectre de photoluminescence. On regarde en général deux choses : la position des raies et l'intensité de la luminescence.

Les recombinaisons excitoniques, quelles soient libres ou liées, suivent l'évolution en température de la bande interdite. Il existe différentes lois permettant d'approximer cette évolution ; mais R. Pässler[48] a montré que pour modéliser correctement la variation du gap avec la température dans les semi-conducteurs de type IV, II-VI et III-V, ni la formule de Varshni ( $E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$ ), ni celle tirée du modèle de Bose-Einstein ( $E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha\theta}{\exp(\theta/T)-1}$ ) ne conviennent. Il propose la formule suivante pour les remplacer :

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha\theta_p}{2} \left( \sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\theta_p}\right)^p} - 1 \right)$$

typiquement on a  $\alpha = 0.58 \text{ meV/K}$ ;  $\theta_p = 390 \text{ K}$  et  $p = 2.9$  pour ZnO. Nous utiliserons donc cette loi dans la suite de l'étude.

Il est possible de suivre en température l'évolution de la position des excitons liés jusqu'à ce que l'exciton soit délocalisé de son site par l'énergie thermique, c'est à dire jusqu'à ce que l'énergie thermique soit supérieure à l'énergie de localisation de l'exciton sur son site. Les excitons ainsi délocalisés participent alors à l'émission excitonique libre, augmentant l'intensité relative de la FX par rapport à celle des excitons liés.

Les recombinaisons "bande-niveau" quant à elles vont suivre l'évolution du gap à  $\frac{k_B T}{2}$  près :

$$E_{\text{bande-niveau}}(T) = E_g(T) - E_i + \frac{k_B T}{2}$$

$E_i$  est l'énergie d'ionisation du site.

L'évolution en température d'une recombinaison DAP suit l'évolution du gap :

$$E_{\text{DAP}}(T) = E_g(T) - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r R}$$

$E_A$  et  $E_D$  sont les énergies d'ionisation des sites accepteur et donneur,  $\epsilon_r$  le coefficient diélectrique du matériau et  $R$  l'écart moyen entre la paire accepteur donneur. Le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r R}$  correspond à l'interaction coulombienne entre le trou et l'électron, il peut aussi s'écrire en fonction de la concentration de porteur en remplaçant  $R$  par  $(\frac{3}{4}\pi N_A)^{\frac{1}{3}}$ . Il est à noter qu'avec l'augmentation de la température de mesure, l'électron sur le site donneur va s'ioniser (classiquement les donneurs sont moins profonds que les accepteurs dans ZnO, ce qui explique l'apparition d'une  $eA^*$  plutôt qu'une  $D^*h$ ), l'intensité de la recombinaison DAP diminuant au profit de la recombinaison  $eA^*$  correspondante. C'est un des moyens d'identification d'une transition en tant que DAP.

Les répliques phonons des transitions suivent l'évolution en température des transitions à zéro phonon à un terme lié à l'énergie cinétique de l'exciton près. Une transition radiative ne pouvant se faire que si le vecteur d'onde  $k$  du photon émis est nul, un exciton possédant une énergie cinétique (et donc un vecteur  $k$  non nul), il va avoir besoin de se recombiner en émettant un ou plusieurs phonons pour vérifier la conservation du vecteur d'onde. L'énergie cinétique d'un exciton peut être approximé par  $(L + \frac{1}{2})k_B T$  près avec  $L$  un entier valant soit 0, soit 1[49]. Pour les transitions à un phonon et celles à deux phonons, il a été montré expérimentalement que  $L$  vaut, respectivement, 1 et 0 :

$$E_{\text{transition-1LO}}(T) = E_{\text{transition}}(T) - h\nu_{LO} + \frac{3}{2}k_B T$$

$$E_{\text{transition-2LO}}(T) = E_{\text{transition}}(T) - 2h\nu_{LO} + \frac{1}{2}k_B T$$

Avec  $h\nu_{LO}$  l'énergie d'un phonon longitudinal optique ( $\sim 72 \text{ meV}$  dans le cas du ZnO).

### 2.3.4 Le couplage aux phonons

Lorsque le matériau est de suffisamment bonne qualité cristalline, il est possible d'observer des répliques phonons des transitions.

L'énergie d'une transition impliquant des phonons (ou réplique phonon) est celle de la transition n'impliquant pas de phonon (la zero phonon line ou ZPL) diminuée de l'énergie qui a été dissipée via l'émission de phonon. Comme on l'a dit plus haut, on verra essentiellement des recombinaisons liées à des phonons LO car ils permettent un changement de potentiel par unité de déplacement plus important. L'énergie d'un phonon LO dans le ZnO vaut  $\hbar\omega_{LO} = 71 - 73 \text{ meV}$ [1], ceci nous donne pour la n-ième réplique phonon :

$$E_{nLO} = E_{ZPL} - n\hbar\omega_{LO}$$

Généralement, l'intensité de luminescence de la n-ième réplique phonon d'une transition est donnée par la distribution de Poisson [50] :

$$I_n = \frac{S^n}{n!} I_0$$

avec  $I_n$  l'intensité de la n-ième réplique phonon,  $I_0$  l'intensité de la raie à zéro phonon (ou ZPL) et  $S$  le coefficient de Huang Rhys décrivant le couplage du site responsable de la recombinaison avec le réseau.

Il a été montré[27] que  $I_0$  peut être exprimé en fonction de  $S$  :  $I_0 = \exp(-S)$

Il est possible d'exprimer  $S$  en fonction des constantes du matériau[51] :

$$S = \left( \frac{2\pi\alpha}{V} \right) \left( \frac{2\hbar\omega}{m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\rho_k^2}{\rho k \alpha^2} \right)$$

avec  $S$  le facteur de Huang Rhys,  $m^*$  la masse effective de la charge liée,  $\alpha$  la constante de couplage aux phonons LO de Frohlich,  $V$  le volume du cristal,  $\rho_k$  la k-ième composante de Fourier de la densité de charge de la charge liée en question.

$S$  est nettement plus important pour les trous que pour les électrons car  $\rho_k^2 \propto m^{*6}$  et  $\frac{m_h^*}{m_e^*} \sim 2$  dans ZnO. On s'attend donc à observer une liaison aux phonons nettement plus forte dans le cas d'une transition mettant en jeu des accepteurs que pour des donneurs, ce qui nous permet de donner une indication sur le type de site en jeu dans une transition.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu voir de quoi était composé un montage expérimental de photoluminescence, comment fonctionne un spectromètre et quelle est la résolution que l'on peut en attendre suivant les conditions expérimentales.

Nous nous sommes ensuite penchés sur la théorie de l'émission radiative dans les matériaux semi-conducteurs, en présentant la quasi particule exciton et les différentes transitions qui lui sont associées ainsi que leurs caractéristiques physiques. Nous avons aussi détaillé les recombinaisons ne mettant pas en jeu des excitons comme les transitions bande-niveau ou DAP, ainsi que les recombinaisons non radiatives et leurs possibles origines.

Finalement nous nous sommes intéressés aux différentes méthodes expérimentales permettant l'identification de ces différentes recombinaisons radiatives, méthodes que nous allons mettre en oeuvre dans la suite de ce travail.

Nous allons désormais nous pencher sur l'étude spectroscopique du ZnO à proprement parler, les différentes informations que l'on peut extraire d'un spectre et les propriétés de luminescence de différents types de ZnO.

## Chapitre 3

# La luminescence de différents types de ZnO

### Introduction

On a détaillé au chapitre 1 les différentes propriétés du ZnO, quelles soient cristallines, électriques, piézoélectriques ou optiques, qui en font un sujet d'étude pour de nombreux groupes de recherche. Nous nous sommes aussi intéressés aux différentes méthodes d'élaboration existantes et mises en oeuvre pour le ZnO. Au chapitre précédent, nous nous sommes penchés sur la théorie de la luminescence des matériaux semi-conducteurs, les différents types de recombinaisons observables, leur comportement en fonction des conditions d'observation et les informations qu'on pouvait obtenir de ces observations.

Dans ce chapitre, nous allons nous pencher sur ce qui a été au coeur de cette thèse, à savoir les propriétés de luminescence du ZnO. Nous allons tout d'abord nous attacher à décrire les différentes composantes qui forment un spectre typique de ZnO monocristallin et les différentes informations qu'on peut en extraire. Les composantes principales d'un spectre de ZnO sont la luminescence que nous nommerons "bord de bande" à haute énergie et la luminescence visible à plus faible énergie. Nous verrons quelles sont les parties connues du bord de bande de ce spectre, ce que nous avons pu vérifier lors de nos expériences et les informations qu'il peut nous apporter sur l'échantillon observé. Nous nous pencherons aussi sur l'étude de la luminescence visible du ZnO, qui est aujourd'hui encore sujet à controverse.

Dans un deuxième temps, nous comparerons les spectres d'échantillons issus de différents modes de croissance, hydrothermale, CVT et MOCVD, pour voir quelles sont les impuretés majoritaires et autres particularités selon le mode de croissance.

### 3.1 Les différentes composantes du spectre du ZnO

Dans cette première partie, nous allons détailler les principales composantes d'un spectre de ZnO. Comme on peut le voir sur la figure 3.1, on peut distinguer deux grandes parties dans un spectre de ZnO qui ont des caractéristiques bien différentes. Il y a tout d'abord à haute énergie, la luminescence que nous appellerons "Bord de bande". Cette luminescence présente, entre autres, de nombreuses raies fines et bien définies et domine le spectre dans des échantillons de bonne qualité cristalline. A plus basse énergie, on trouve ce que nous nommerons la luminescence visible : elle est en générale non structurée et d'une intensité plus faible que le bord de bande lorsque la qualité cristalline de l'échantillon est bonne. Pour ces deux parties du spectre du ZnO, nous allons chercher à confronter la littérature avec nos résultats pour savoir quelles informations, sur le type et l'origine des recombinaisons en jeu, nous pourrions extraire des spectres que nous étudierons ultérieurement.

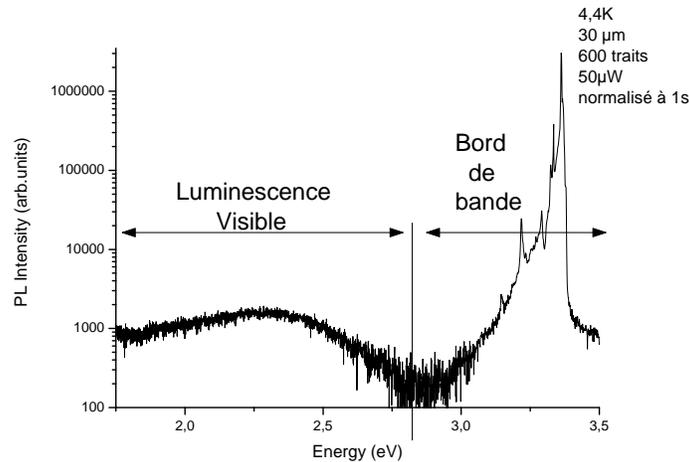


FIGURE 3.1: Spectre PL basse température d'un échantillon de ZnO monocristallin de la firme Tokyo Denpa

### 3.1.1 Le bord de bande

Ce que nous appellerons ici et dans la suite de ce manuscrit, luminescence du bord de bande, ou plus simplement bord de bande, correspond à la partie du spectre comprise, grossièrement, entre 2.9 eV et 3.45 eV, comme représenté sur la figure 3.1. Elle se divise en deux grandes parties, une première comprenant l'essentiel des transitions excitoniques, libres et liées, et une seconde partie à plus faible énergie dans laquelle on retrouve, entre autres, les répliques phonons des transitions excitoniques.

La première partie du bord de bande qui regroupe l'essentiel des recombinaisons dites excitoniques, est située entre 3.33 eV et 3.45 eV. C'est à cette luminescence que nous allons nous intéresser dans un premier temps.

#### La recombinaison d'exciton libre

Elle correspond à la recombinaison d'un exciton dans le matériau, c'est ce qu'on appelle une recombinaison intrinsèque du matériau.

Comme on a pu le dire au chapitre un, le ZnO possède 3 bandes de valence qu'on nomme habituellement A (ou bande de trous lourds), B (ou bande de trous légers) et C (ou cristal-field split band) comme on peut le voir sur la figure 3.2. Le tableau 3.1 récapitule les valeurs de la différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence données par Meyer et al.[7] que l'on notera  $E_{gX}$ , avec X faisant référence à la bande de valence en question.

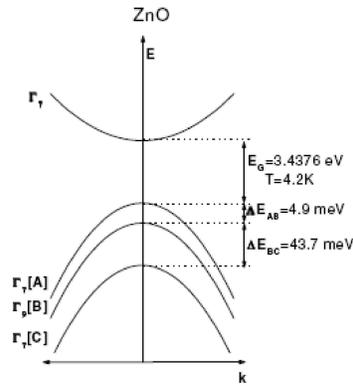


FIGURE 3.2: Structure de bande du ZnO[7]

	Énergie
$E_{gA}$	3.4375 eV
$E_{gB}$	3.4425 eV
$E_{gC}$	3.4813 eV
$\Delta E_{AB}$	4.9 meV
$\Delta E_{BC}$	43.7 meV

TABLE 3.1: Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence à 1.6 K[7]

Les transitions excitoniques libres relatives à ces bandes sont usuellement notées  $FX_A$ ,  $FX_B$ , et  $FX_C$ . L'énergie de ces transitions correspond aux énergies propres de l'exciton libre citées au chapitre deux.

$$E_{FX} = E_g - \frac{E_B}{n^2}$$

Avec  $n$  le nombre quantique principal,  $E_g$  le gap du matériau et  $E_B$  l'énergie de liaison excitonique.

Il est à noter que la recombinaison avec la bande de valence A est beaucoup plus probable que les autres, et de fait plus facilement observable. De plus, suivant la bande de valence en cause, l'énergie de liaison excitonique varie. Pour ce qui est de notre étude, les recombinaisons liées à la bande A étant largement majoritaires, nous ne nous intéresserons qu'à l'énergie de liaison excitonique relative à cette bande, et comme nous avons pu le dire dans le chapitre 2, nous utiliserons la valeur de 60 meV.

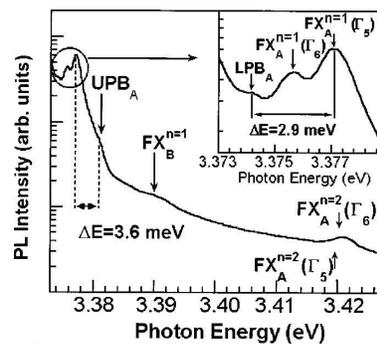


FIGURE 3.3: Zoom sur la région excitonique libre d'un spectre de photoluminescence à 10K d'un substrat de ZnO [1]

On peut voir sur la figure 3.3 extraite de l'ouvrage de Morkoç et al.[1] que  $FX_A^{n=1}$  comporte deux composantes correspondant aux bandes de symétrie  $\Gamma_5$  (3.3771 eV) et  $\Gamma_6$  (3.3757 eV), on parle aussi respectivement d'exciton libre longitudinal et transverse. Théoriquement, la transition excitonique  $\Gamma_6$  est interdite pour  $k = 0$ , mais elle peut être observée du fait du moment fini du photon. On peut aussi observer les premiers états excités de l'exciton libre A à 3.4220 eV (pour  $\Gamma_5$ ) et 3.4202 eV (pour  $\Gamma_6$ ). Ces valeurs sont celles admises couramment, bien qu'elles puissent légèrement varier d'un échantillon à l'autre en fonction des contraintes et des variations possibles de l'énergie de liaison excitonique. Par exemple, il nous a été possible d'observer le premier état excité de l'exciton libre A dans un échantillon homoépitaxié sur un échantillon CVT réalisé dans le cadre du projet Carnot "éclairage". La figure 3.4 représente le spectre de cet échantillon, observé par la face zinc. Le pic à 3.42 eV se situe très proche de l'énergie à laquelle on attend les recombinaisons relatives au premier état excité de l'exciton libre A comme on a pu le dire ci-dessus. De plus, une étude en puissance nous a permis de montrer que cette raie avait un comportement excitonique, ce qui vient appuyer l'assignation de cette raie à la  $FX_A^{n=2}$ .

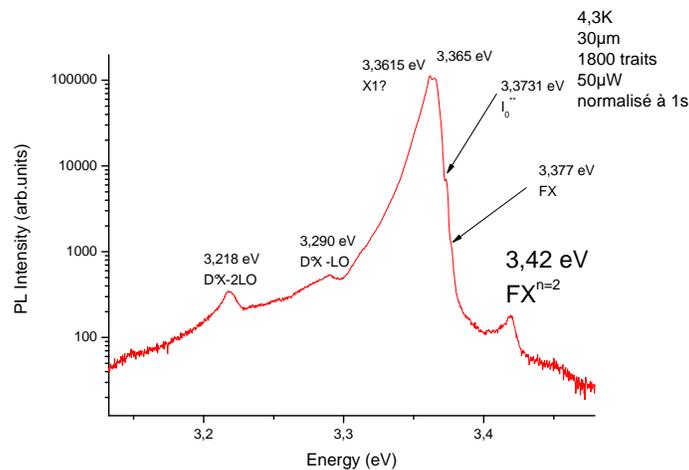


FIGURE 3.4: Spectre d'une homoépitaxie de ZnO par MOCVD sur substrat CVT LETI

L'exciton dans le ZnO possède des caractéristiques qui le font correspondre plutôt à un exciton de Wannier-Mott, que l'on a décrit au chapitre 2, ce qui fait qu'il est sensible aux perturbations du réseau cristallin (impuretés, défauts cristallins) qui induisent un élargissement des raies excitoniques. La présence et la finesse de raies excitoniques libres sont donc un indicateur de la qualité cristalline du matériau.

Toutefois, la présence de nombreuses impuretés résiduelles, provenant essentiellement des techniques utilisées pour la croissance du matériau, fait qu'il existe de nombreux "pièges" sur lesquels les excitons vont se lier, diminuant ainsi l'importance relative de la raie excitonique libre dans le spectre.

### Les recombinaisons d'excitons liés

La présence d'impuretés dans le matériau, que se soit des dopants, des défauts natifs ou des complexes, forme des puits de potentiel sur lesquels les excitons libres viennent se piéger ; on parle alors d'excitons liés. Ces sites sur lesquels sont liés les excitons peuvent être des accepteurs ou des donneurs, ionisés ou non. Nous rappelons ici l'énergie des recombinaisons relatives aux excitons liés :

$$E_{IX} = E_g - \frac{E_B}{n^2} - E_{loc} = E_{FX} - E_{loc}$$

Avec  $E_{loc}$  l'énergie de localisation de l'exciton sur le site. On parle aussi certaine fois d'énergie de dissociation car c'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher l'exciton au site et en refaire

un exciton libre. Typiquement, les raies relatives aux excitons liés sont fines et leur énergie est caractéristique du défaut sur lequel est lié l'exciton.

Dans le cas de ZnO, les impuretés dominantes dans un échantillon non-intentionnellement dopé de bonne qualité sont de type donneur et proviennent de la croissance du matériau.

Dans cette région du bord de bande (3.33 eV - 3.45 eV), de très nombreuses raies excitoniques ont été observées, la figure 3.5 qui présente le spectre d'un échantillon de ZnO provenant de chez Cermet et réalisé par Meyer et al.[52] en est un bon exemple.

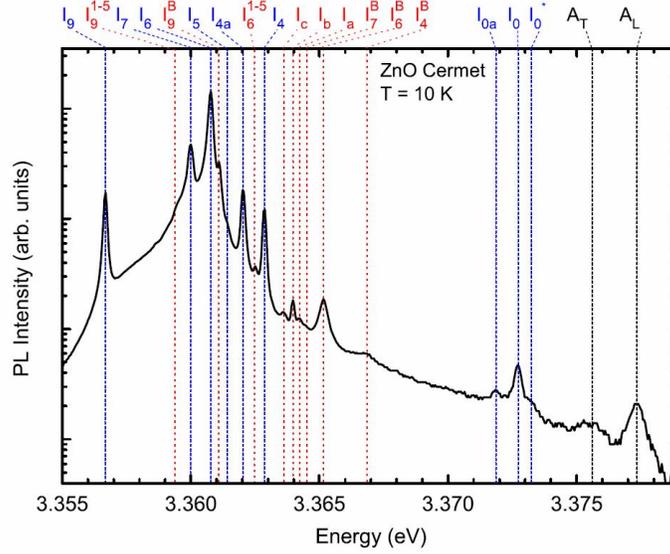


FIGURE 3.5: Spectre de PL d'un échantillon monocristallin de ZnO provenant de Cermet[52]

Il existe 12 raies excitoniques qui ont été référencées et qu'on retrouve fréquemment dans la littérature sont les noms  $I_n$  avec  $n$  compris entre 0 et 11, le tableau 3.2 nous en donne les valeurs courantes données par Meyer et al.[7].

Raie	Énergie (eV)	Raie	Énergie (eV)
$I_0$	3.3725	$I_6$	3.3608
$I_1$	3.3718	$I_{6a}$	3.3604
$I_{1a}$	3.3679	$I_7$	3.3600
$I_2$	3.3674	$I_8$	3.3598
$I_3$	3.3665	$I_{8a}$	3.3593
$I_{3a}$	3.3660	$I_9$	3.3567
$I_4$	3.3628	$I_{10}$	3.3531
$I_5$	3.3614	$I_{11}$	3.3484

TABLE 3.2: Les principales recombinaisons excitoniques liées dans ZnO[7]

L'assignation de ces raies à une impureté précise n'est pas chose évidente. Par exemple, pour mettre en évidence sans ambiguïté le lien entre l'indium en site zinc et la raie PL  $I_9$ , l'équipe de Müller de l'université de Göttingen[53] a fait implanter des échantillons de ZnO monocristallins avec de l'indium radioactif  $In^{111}$ . Ils ont ensuite recuit les échantillons de ZnO à 700°C sous air pendant 45 minutes pour corriger une partie des défauts induits par l'implantation et activer l'indium. Une étude réalisée par corrélation angulaire perturbée (CAP) leur a permis de montrer que l'indium s'était placé en site zinc. Ensuite l'évolution du ratio des intensités de  $I_{5+6}$  et de  $I_9$  avec le temps montre une décroissance exponentielle ayant presque le même temps de vie que celui attendu pour l'isotope de l'indium utilisé. A ce jour, quatre espèces

chimiques sont connues avec certitude pour donner lieu à des transitions excitoniques liées, à savoir l'hydrogène[7, 54, 55], l'aluminium[7, 54, 56], le gallium[7, 54, 57] et l'indium[53, 7, 54], leurs raies excitoniques respectives sont  $I_4$ ,  $I_6$ ,  $I_8$  et  $I_9$ .

Le groupe de Meyer de l'université de Giessen s'est intéressé à identifier la nature des différentes raies excitoniques observables dans les spectres de ZnO dans plusieurs publications[7, 58, 38, 52]. Il en est ressorti le schéma 3.6 qui nous donne un aperçu de l'énergie des différentes transitions en fonction de leur type.

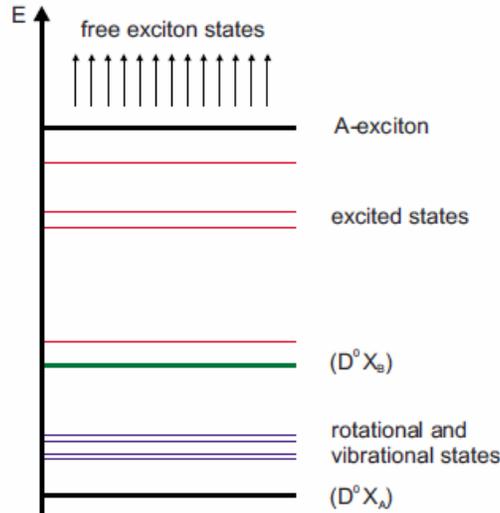


FIGURE 3.6: Schéma de l'énergie des différentes transitions excitoniques observées dans le ZnO[52]

Le tableau 3.3 fait le résumé des résultats obtenus par le groupe de Meyer de l'université de Giessen, séparant les transitions mettant en jeu des donneurs neutres, ionisés, dans des états rotationnels ou vibratoires, donnant la nature chimique du donneur quand c'est possible, l'énergie de localisation excitonique et d'ionisation calculée avec la loi de Haynes ou mesurée à partir des transitions TES. Pour rappel, comme on a pu le voir au chapitre 2, la loi de Haynes pour les donneurs dans ZnO peut s'écrire comme suit[38] :

$$E_{\text{loc}}^i = 0.37 \times E_{\text{ionisation}}^i - 4.2 \text{ meV pour un donneur neutre}$$

$$E_{\text{loc}}^i = 0.50 \times E_{\text{ionisation}}^i - 23 \text{ meV pour un donneur ionisé}$$

D <sup>0</sup> X <sub>A</sub>		TES	Rotationnel Vibrationnel		D <sup>0</sup> X <sub>B</sub>	D <sup>+</sup> X <sub>A</sub>		Origine/Propriétés
Raie	Énergie (eV)	Énergie (eV)	Raie	Énergie (eV)	Énergie (eV)	Raie	Énergie (eV)	
Y	3.333							défauts étendus
						I <sub>3</sub>	3.3665	
I <sub>12</sub>	3.3463							
I <sub>11</sub>	3.3484							E <sub>loc</sub> = 27.5meV
I <sub>10</sub>	3.3531	3.2929						E <sub>loc</sub> = 22.8meV
I <sub>9</sub>	3.3567	3.3061	I <sub>9</sub> <sup>1-5</sup>	3.3594	3.3611	I <sub>2</sub>	3.3674	In, E <sub>loc</sub> = 19.1meV, E <sub>ion</sub> = 55.8meV
I <sub>8a</sub>	3.3592							E <sub>loc</sub> = 16.6meV
						I <sub>1a</sub>	3.3679	
I <sub>8</sub>	3.3598	3.3177	I <sub>8</sub> <sup>1-5</sup>	3.3617	3.3643	I <sub>1</sub>	3.3718	Ga, E <sub>loc</sub> = 16.0meV, E <sub>ion</sub> = 53.7meV
I <sub>7</sub>	3.36		I <sub>7</sub> <sup>1-5</sup>	3.3619	3.3645			E <sub>loc</sub> = 15.8meV, E <sub>ion</sub> = 53.55meV
I <sub>6a</sub>	3.3602 3.3604 3.3606	3.3200				I <sub>0a</sub>	3.372	E <sub>loc</sub> = 15.5meV
I <sub>6</sub>	3.3608	3.3220	I <sub>6</sub> <sup>1-5</sup>	3.3624	3.3652	I <sub>0</sub>	3.3725	Al, E <sub>loc</sub> = 15.0meV, E <sub>ion</sub> = 53.0meV
						I <sub>0</sub> <sup>*</sup>	3.3728	
						I <sub>0</sub> <sup>**</sup>	3.3733	
I <sub>5a</sub>	3.3611							
I <sub>5</sub>	3.3614							E <sub>loc</sub> = 14.5meV
X <sub>1</sub>	3.3618							Présent uniquement en face O
X <sub>1</sub>	3.3621							Présent uniquement en face O
I <sub>4a</sub>	3.3621							
I <sub>4</sub>	3.3628	3.3287			3.3669			H, E <sub>loc</sub> = 13.0meV, E <sub>ion</sub> = 51.6meV
X <sub>3</sub>	3.3636							Présent uniquement en face O
X <sub>4</sub>	3.3639							Présent uniquement en face O
I <sub>3a</sub>	3.366							E <sub>loc</sub> = 9.9meV
Exciton libre								
A <sub>T</sub>	3.3759							exciton libre transverse
A <sub>L</sub>	3.3772							exciton libre longitudinal

TABLE 3.3: Les différentes transitions excitoniques observées dans le ZnO et leurs propriétés[7, 38, 52, 59]

On peut être étonné de ne pas trouver de recombinaison excitonique liée à un accepteur dans ce tableau, ceci vient du fait que comme le dit B.K. Meyer dans son dernier article en date[52], il n'a jamais observé de  $A^{\circ}X$  avec certitude. On s'attend théoriquement à observer des transitions de type  $A^{\circ}X$  à une énergie inférieure à celle des  $D^{\circ}X$ . Pour ce qui est des positions des  $A^{\circ}X$  possibles, on peut citer le travail de Teke et al.[31] qui assigne la transition  $I_{10}$  à une  $A^{\circ}X$ , bien que Meyer et al.[7] décrivent cette transition comme étant une  $D^{\circ}X$ . Look et al. [60] rapportent deux  $A^{\circ}X$ , une première à 3.3568 eV et une seconde à 3.31 eV dans un échantillon de ZnO obtenu par EJM et dopé avec de l'azote. Mais on peut douter de la véracité de cette seconde attribution du fait de l'importante largeur de la raie qui est observée, les raies excitoniques étant généralement des raies fines, et de sa très faible énergie. Nous reviendrons plus en détail sur cette raie à 3.31 eV au chapitre 4. De plus, le groupe de Przewdziecka de l'institut de physique de Pologne observe dans des échantillons de ZnO dopés à l'antimoine une transition à une énergie similaire (3.311 eV) qui est attribuée à une  $A^{\circ}X$  liée à  $Sb_{Zn} - 2V_{Zn}$ . La présence d'une raie à une énergie similaire et ayant la même forme dans des échantillons non dopés[61] et reliée à des fautes d'empilement, nous fait douter de l'assignation de  $A^{\circ}X$ . On peut aussi relever l'assignation de la raie à 3.353 eV à une  $A^{\circ}X$  liée à l'arsenic par différents groupes[62, 63, 64].

A l'extrémité basse de cette plage d'énergie, on trouve parfois un pic fin à 3.333 eV au comportement de type excitonique que l'on nomme *raie Y*. Il a été montré [7, 65] que cette raie a une énergie d'activation thermique faible (11 meV) alors qu'elle se situe à environ 100 meV dans le gap. Ce comportement est le même que celui des raies Y et S observées dans ZnSe[66, 67], ZnTe[68] et dans GaN[69], qui correspondent à des recombinaisons d'excitons piégés sur des défauts structuraux étendus. On attribue donc la raie Y du ZnO à des excitons piégés sur des défauts structuraux étendus, par exemple des boucles de dislocations.

### La partie basse énergie du bord de bande

Cette partie du bord de bande se situe entre 3.33 eV et 2.9 eV. Elle rassemble de nombreux types de recombinaisons différentes. On y observe fréquemment les répliques phonons des recombinaisons excitoniques, libres ou liées. On peut aussi observer, si la qualité du matériau est suffisante, les recombinaisons TES des principales recombinaisons excitoniques liées. Du fait de la finesse de ces raies, et de leur proximité, la résolution de nos mesures effectuées avec un monochromateur de 55 cm de focale et un réseau de 1800 traits par millimètre, n'était pas suffisante pour les séparer correctement. Par contre, le montage en série de deux monochromateurs de 1 mètre de focale réalisé par A. Lusson au GEMAC permet d'atteindre une résolution suffisante pour distinguer les différentes composantes des TES, la figure 3.7 nous présente pour un même échantillon de ZnO, la différence entre les deux types de mesures.

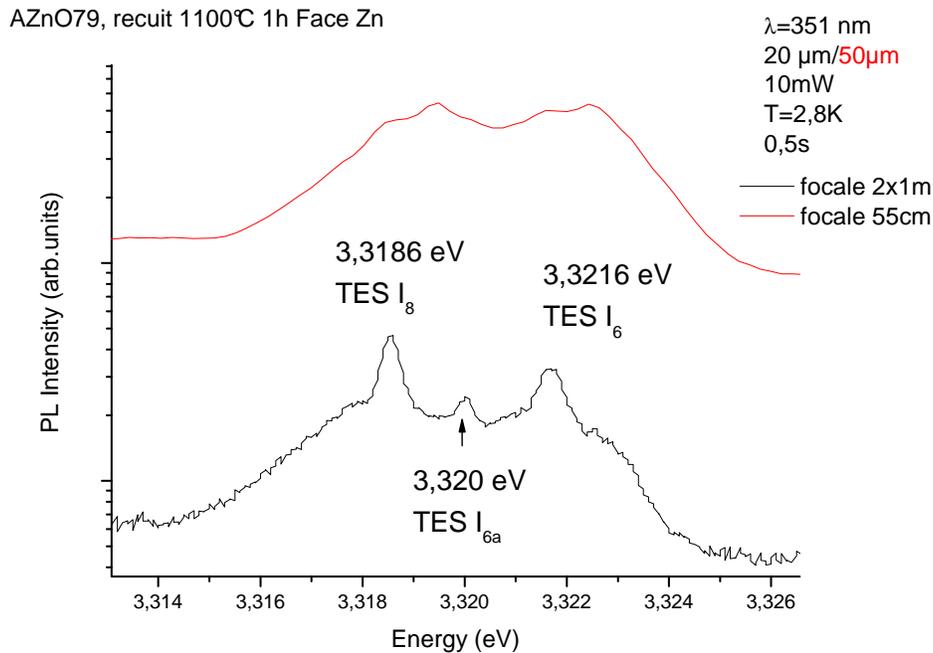


FIGURE 3.7: Comparaison de la résolution des raies TES pour un même échantillon de ZnO CVT observé dans un cas avec un monochromateur de 55 cm de focale et dans l'autre un montage en série de deux monochromateurs de 1 m de focale

Comme on a pu le voir au chapitre deux, l'écart entre une recombinaison excitonique et sa TES associée permet d'obtenir une évaluation précise de l'énergie d'ionisation du site lorsque l'on arrive à les relier.

### 3.1.2 La luminescence visible : les défauts profonds

L'objectif du projet Carnot "éclairage" est de réaliser des diodes électroluminescentes émettant dans le proche ultra-violet. La présence de luminescence visible dans le matériau n'est donc pas souhaitable car elle pourrait diminuer le rendement du dispositif. En supposant qu'un échantillon présentant une luminescence visible émette la même quantité de photons, pour un courant donné, qu'un échantillon ne présentant pas de luminescence visible, alors les photons émis dans la gamme du visible auront une énergie trop faible pour exciter les luminophores et ne pourront pas participer à la production de lumière blanche. De plus, cette émission de photons visibles (incontrôlée) viendrait dégrader la qualité colorimétrique de la lumière émise par le dispositif en se superposant à l'émission des luminophores (contrôlée).

Qui plus est, cette luminescence est la preuve de défauts ayant formé des niveaux profonds dans la bande interdite, qui peuvent aller à l'encontre du dopage. Ces défauts peuvent être des défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels, anti-sites ou dislocations), des impuretés (en substitution ou en site interstitiel) ou des structures complexes (une combinaison de défauts précédemment cités). Cette luminescence visible est présente dans quasiment tous les substrats commerciaux de bonne qualité, et cela quelque soit le mode d'élaboration à l'exception notable de certaines réalisations de nanofils de ZnO.

Sur le sujet de cette luminescence visible, la communauté scientifique n'est pas encore arrivée à un consensus. La majeure partie des études pointe du doigt les défauts ponctuels tel que  $V_{\text{O}}$ ,  $\text{O}_i$ ,  $V_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Zn}_i$ , mais les erreurs sont fréquentes. Ceci est en grande partie dû à une erreur présente dans une publication de Vanheusden et al.[70] qui a été reprise de nombreuses fois. Cette erreur

a été mise en évidence, entre autre par Ozgür et al.[1], mais continue de polluer la littérature sur ce sujet .

Nous allons donc nous intéresser ici aux différentes hypothèses de la littérature vis-à-vis de cette luminescence. Nous nous pencherons ultérieurement sur les hypothèses que nous avons pu faire à partir des différents échantillons que nous avons observés.

### La luminescence visible : hypothèses et controverses

Dans de nombreux matériaux semi-conducteurs, on retrouve une luminescence provenant de niveaux situés profondément dans la bande interdite. Ce type de luminescence provient d'impuretés ou de défauts à forte énergie d'ionisation. Il est admis que ces niveaux profonds proviennent principalement de défauts intrinsèques, d'impuretés et/ou d'une combinaison des deux [27, 26], bien que leur nature reste incertaine.

Du fait de la largeur de ces bandes, on parle parfois de "bandes de niveaux", ce qui donne la fausse impression que cette largeur provient de la présence de nombreux niveaux dans la bande interdite dus à des imperfections ou à des interactions entre les différents défauts mis en cause. En réalité, cet élargissement provient d'un fort couplage entre électron et phonon lors de la recombinaison[1], additionné à l'élargissement homogène (provenant du temps de vie des porteurs et du principe d'incertitude d'Heisenberg) et inhomogène (provenant de la distorsion du réseau induite par le défaut). Cette importante largeur des bandes rend l'observation et donc l'interprétation difficile, du fait de la superposition des différentes bandes. Un autre inconvénient est le nombre important de bandes différentes. Par exemple Reshchikov et al. en étudiant différents échantillons de ZnO (substrats CVT, melt grown, couches minces réalisées par EJM) n'identifient pas moins de 11 bandes ayant des comportements bien différenciés[71] entre 1.5 eV et 3 eV. La figure 3.8 issue de l'article nous donne un aperçu de 8 d'entre elles. Il est important de noter que la figure 3.8 présente les bandes déconvoluées et normalisées; elles ne sont pas forcément toutes présentes dans un échantillon, et leur importance relative peut grandement varier d'un échantillon à l'autre. Il est à noter que dans les échantillons que nous avons pu observer, la luminescence visible du ZnO présente grossièrement deux composantes majoritaires, une première centrée environ à 2.3 eV et un seconde centrée à 2 eV.

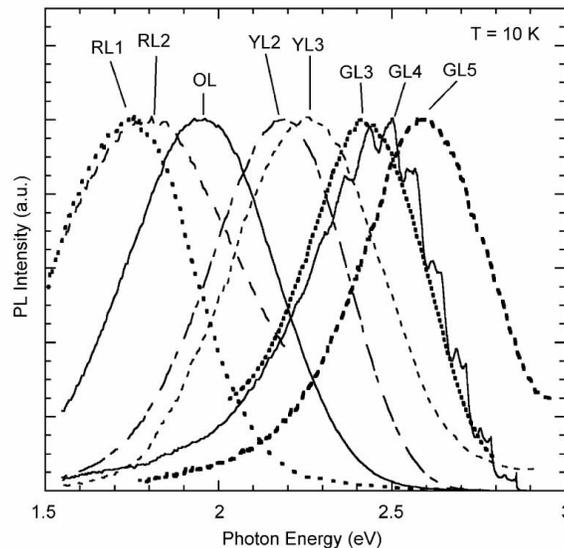


FIGURE 3.8: Bandes de PL sélectionnées composant la luminescence visible observées dans ZnO. Intensités normalisées[71]

Ceci, ajouté au fait qu'on a pu observer plusieurs bandes dans des gammes d'énergie très proches ayant pourtant des origines différentes, explique pourquoi la luminescence visible du

ZnO soulève encore de nombreuses interrogations.

Au vu de la grande quantité de bandes dont peut être constituée la luminescence visible du ZnO, nous allons nous concentrer sur celles que nous avons pu observer le plus souvent dans nos échantillons, à savoir la luminescence verte à 2.3 - 2.5 eV et la luminescence orange à 1.9 - 2.1 eV.

L'existence d'une luminescence dans le visible, essentiellement centrée autour de 2.5 eV, dans des échantillons non dopés de ZnO est connue depuis la fin des années 50[72], mais il reste encore beaucoup d'incertitudes sur son attribution, les différentes études ayant été menées sur le sujet étant souvent contradictoires. Il est pourtant quelques certitudes.

La première date déjà de quelques dizaines d'années, il s'agit de l'observation qui a été réalisée par R. Dingle [73]. Il a pu observer une luminescence visible structurée dans des échantillons de ZnO contenant du cuivre (4 ppm  $\pm$  2) comme celle représentée sur la figure 3.9. Elle présente deux composantes, une première à 2.8590 eV et une seconde située à 0.11 meV plus bas en énergie. Ces deux composantes sont suivies de répliques phonons LO et le rapport d'intensité entre ces deux raies à zéro phonon (zero phonon line en anglais, soit ZPL) correspond au ratio de l'abondance naturelle des isotopes  $\text{Cu}^{63}/\text{Cu}^{65}$ . Cette observation reliée à des mesures de luminescence en champ magnétique, en temps de déclin et de résonance paramagnétique électronique (RPE), a permis de relier cette luminescence visible structurée au cuivre ionisé deux fois en site zinc ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ ). La seconde certitude est l'assignation de la bande centrée à 2.2 eV à  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ [74, 75] qui a pu être faite en corrélant des mesures de résonance de spin électronique et l'émission visible dans le jaune du ZnO, et plus spécialement la polarisation de cette luminescence.

Ultérieurement, Garces et al.[76] ont montré qu'une luminescence visible non structurée dans des échantillons de ZnO contenant du cuivre, centrée à 2.48eV avait pour origine  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^+$  en corrélant des mesures de RPE, de PL et d'absorption. Cette luminescence est remplacée par celle structurée observée par Dingle après recuit sous air.

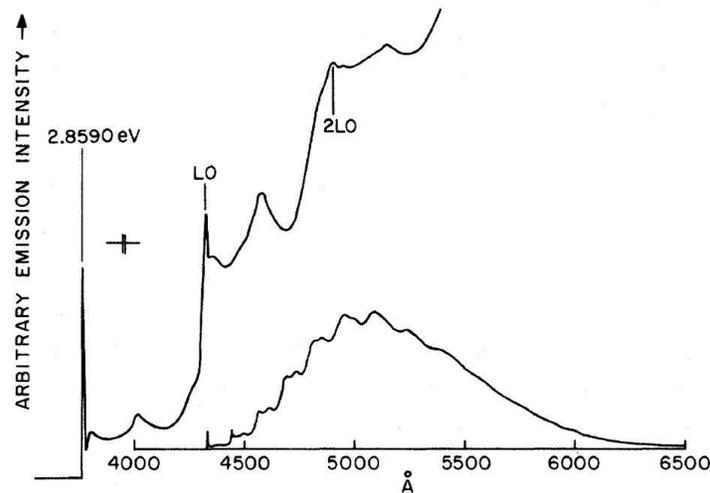


FIGURE 3.9: Émission verte du ZnO à 1.6K ; la partie élargie détaille la contribution des phonons dans la région à zéro phonon[73]

On croise régulièrement dans la littérature des publications attribuant la bande verte centrée non structurée à 2.4 eV aux lacunes d'oxygène en se fondant sur la publication de Vanheusden et al.[70] qui font des mesures de RPE corrélées à des mesures de PL sur des échantillons de poudre de ZnO commerciale. Cependant la justesse de cette publication a été sérieusement mise en doute par H. Morkoç et Ü. Özgür[1]. Toutefois, des mesures d'absorption et de PLE effectuées par Leiter et al.[77] ont montré que la bande verte à 2.45 eV se comporte comme un centre F, c'est-à-dire comme une lacune d'ion négatif comportant un électron excédentaire lié,

ce qui pourrait correspondre à une lacune d'oxygène ionisée ( $V_O^+$ ) par analogie avec les défauts ponctuels observés dans MgO, BaO[78]. Cependant, cette conclusion peut être mise en doute par l'étude théorique de Janotti et al.[79] qui montre que  $V_O$  se comporterait plutôt comme un site de type U négatif, c'est à dire la substitution d'un ion lourd par un léger, bien qu'ils placent le niveau lié à  $V_O(+/0)$  à 2.48 eV au dessus de la bande de valence. Il est à noter que dans une publication ultérieure[80], ils calculent que la luminescence des lacunes de zinc devrait se trouver à 2.5 eV.

L'étude de Brillson et al.[81] sur des échantillons traités par plasma d'oxygène appuie l'idée que la luminescence verte non structurée correspond aux lacunes d'oxygène. Nous reviendrons sur cette assignation dans la suite de ce chapitre.

On peut aussi relever l'assignation faite par Vlasenko et al. [82] qui relie la bande centrée à 2.0 eV aux lacunes d'oxygène par EPR. La controverse sur la participation de  $V_O$  à la luminescence visible dans ZnO n'est donc pas encore close.

Une publication récente de Dong et al.[83] attribue de manière indirecte la luminescence centrée à 2.1 eV aux lacunes de zinc. Ils associent l'amélioration du caractère redresseur de leurs contacts face Zn par un plasma d'oxygène à la formation de défauts accepteurs, les lacunes de zinc étant les défauts accepteurs les plus faciles à former dans leurs conditions d'expérience et la luminescence à 2.1 eV augmentant. Le tableau 3.5 nous résume une partie de ce que l'on peut trouver dans la littérature.

	Caractéristiques	Attribution	Référence
Vert (2.3eV-2.5eV)	2.5eV, structure de phonons, ZPL 2.859eV	$Cu_{Zn}^{2+}$	[73]
	2.48eV	$Cu_{Zn}^+$	[76]
	2.45eV	$V_O$	[70, 77, 81]
	2.48eV	$V_O$	[79]
	2.5eV	$V_{Zn}$	[80]
Orange (1.9eV-2.2eV)	2.2eV	$Li_{Zn}$	[74]
	2.0eV	$V_O$	[82]
	2.1eV	$V_{Zn}$	[83]
	2.0eV	agrégats de $V_{Zn}$ (2-3)	[84]

TABLE 3.5: Récapitulatif des différentes composantes de la luminescence visible du ZnO observées dans la littérature et leur possibles attributions

Une des idées reçues à propos de la luminescence visible à 300 K, est qu'elle permet d'obtenir facilement des informations sur les défauts ponctuels présents dans le matériau. Dans le cas de GaN, il a été montré que l'émission large relative aux défauts profonds dépend de l'atmosphère de mesure. Ceci provient d'effets de surface, l'adsorption d'ions ou de molécules de l'air venant créer des charges de surface qui influent sur la courbure de bande de manière significative[1]. On peut s'attendre à des effets similaires pour le ZnO, en raison de sa forte réactivité de surface. Pour éviter cet effet, réaliser les mesures de PL sous vide semble nécessaire. Le fait de réchauffer l'échantillon lors de la descente en pression avant la mesure, par exemple à la température d'ébullition de l'eau, est aussi une voie envisageable pour augmenter la fiabilité des mesures, mais nous n'avons pas eu le loisir de l'essayer.

Nous donnerons notre vision de ce problème d'attribution de la luminescence visible au paragraphe 3.1.4 après avoir examiné au paragraphe 3.1.2 plusieurs types d'échantillons et différents types de traitements de surface.

### 3.2 Propriétés de luminescence de substrats de ZnO

Dans ce paragraphe, nous allons chercher à établir des liens entre la luminescence des échantillons, et les traitements qu'ils ont subis, que ce soit lors de la croissance ou bien encore des traitements de surface

Nous nous pencherons tout d'abord sur les échantillons commerciaux issus de croissance hydrothermale, pour lesquels nous nous intéresserons à comprendre leur variabilité que ce soit dans le temps ou bien encore d'un point à un autre d'un même échantillon.

Dans un second temps, nous détaillerons l'évolution des spectres des échantillons issus des cristaux élaborés par transport chimique en phase vapeur (CVT) qui ont été réalisés par l'équipe de cristallogénèse du CEA dans le cadre du projet Carnot "éclairage". Nous chercherons à corrélérer l'évolution de ces spectres avec l'évolution du procédé de croissance, de la qualité des cristaux obtenus et de leurs caractéristiques métallurgiques.

Le ZnO étant un matériau polaire, nous chercherons ensuite à voir si l'orientation cristallographique d'un échantillon a un impact sur sa luminescence et et si oui pourquoi.

Mais tout d'abord, parce que les différentes études menées dans le cadre de cette thèse nous ont amenés à effectuer des traitements de surface sur les échantillons, et que la PL est une mesure essentiellement de surface (comme on a pu le voir au chapitre 2, la longueur d'absorption dans le ZnO du rayonnement du laser que nous avons utilisé est d'environ 50 nm), nous allons nous attacher à détailler les différents traitements que pourront avoir subi les échantillons ainsi que leurs potentiels impacts sur la luminescence.

### 3.2.1 Influence des différents procédés de préparation de surface sur la luminescence du ZnO

Dans le cadre de l'étude par PL des échantillons de ZnO, il nous a été nécessaire de traiter la surface des échantillons avant d'effectuer des mesures. Certains traitements, comme la gravure, n'avaient pour but que de faciliter les mesures en allant sonder directement la zone de l'échantillon qui nous intéressait (cas par exemple des substrats implantés que nous détaillerons au paragraphe 4.2.2). D'autres visaient à stabiliser la surface de l'échantillon, car comme on peut le remarquer dans la littérature, le ZnO réagit rapidement avec son environnement, ce qui explique qu'il soit utilisé pour réaliser des capteurs de gaz. On a pu observer au laboratoire des changements du comportement électrique des échantillons avec le temps. Comme on peut le voir sur la figure 3.10, présentant la densité de porteurs de différents échantillons mesurée par effet Hall en fonction de  $\frac{1}{T}$ , avant la gravure "M23" (procédé que nous détaillerons ci-dessous) d'un échantillon, il existe un canal de conduction dégénéré en surface qui vient gêner la mesure. Après traitement ce canal disparaît et on peut alors mesurer la densité de porteur "réelle" au sein de l'échantillon. Mais si on laisse évoluer la surface d'un échantillon ayant été gravé, comme on peut le voir sur la figure 3.10 le canal de conduction dégénéré en surface réapparaît après un certain temps. On a pu montrer au laboratoire qu'un traitement de la surface avec un plasma d'oxygène permet de stabiliser la surface et empêche la réapparition du canal de conduction dégénéré en surface, comme on peut le voir sur la figure 3.11.

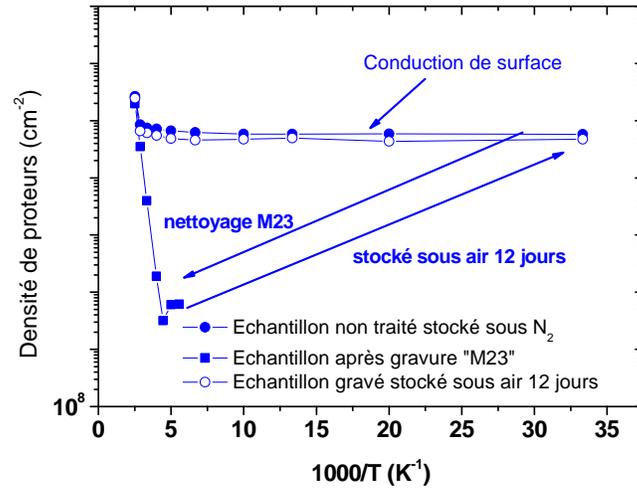


FIGURE 3.10: Évolution des densités de Hall avec la température de substrats de ZnO en fonction des différents traitements

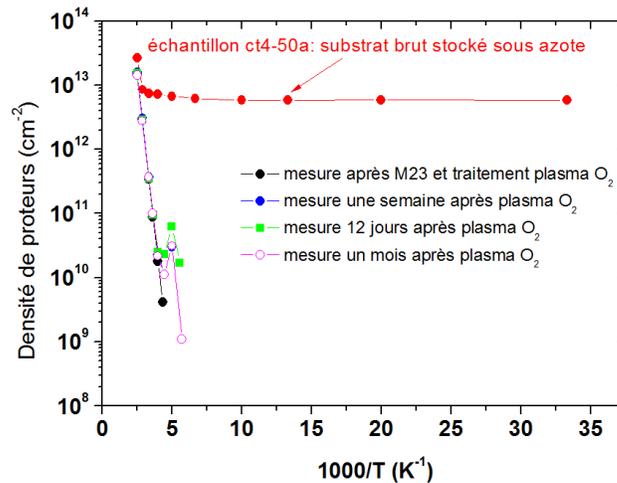


FIGURE 3.11: Évolution des courbes de Hall de substrats de ZnO avec la gravure "M23" et le traitement par plasma d'oxygène

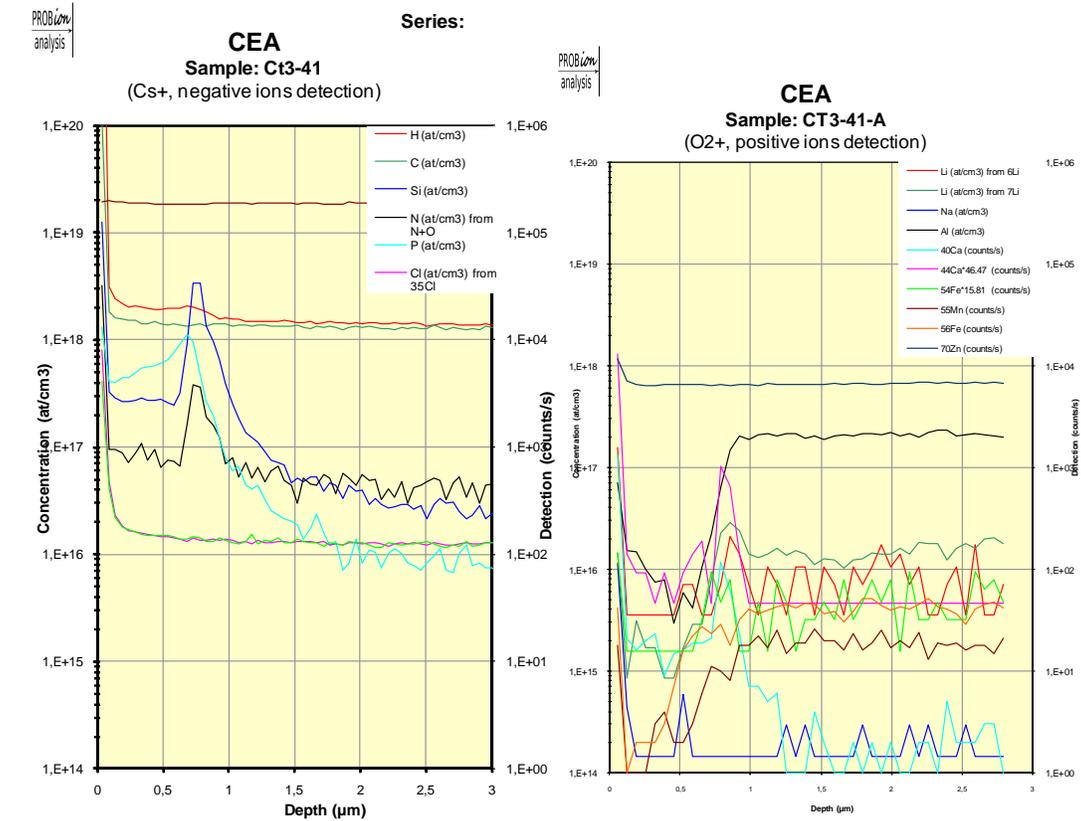
Tous les traitements que nous allons présenter, ont été réalisés sur des échantillons avec polissage "finition". Nous avons limité cette étude des effets liés à la préparation de surface à la face O des échantillons car c'est aussi la face que nous avons privilégiée pour le reste de nos études. De fait, l'effet de ces différents traitements sur la face Zn d'un échantillon n'a pas été complètement étudié et peut varier de celui observé pour une face O (par exemple la gravure "M23" du ZnO donne des résultats d'attaque très différents en face O et en face Zn).

Comme dit plus haut, avant de commencer l'étude de la PL du ZnO, il nous faut connaître l'effet des différents traitements que l'on a été amené à mettre en oeuvre pour les différents aspects du projet sur un spectre de PL de ZnO. Ces traitements sont aux nombres de quatre : le procédé de gravure dit "M23", le nettoyage à l'eau oxygénée pour retirer les traces de phosphore et

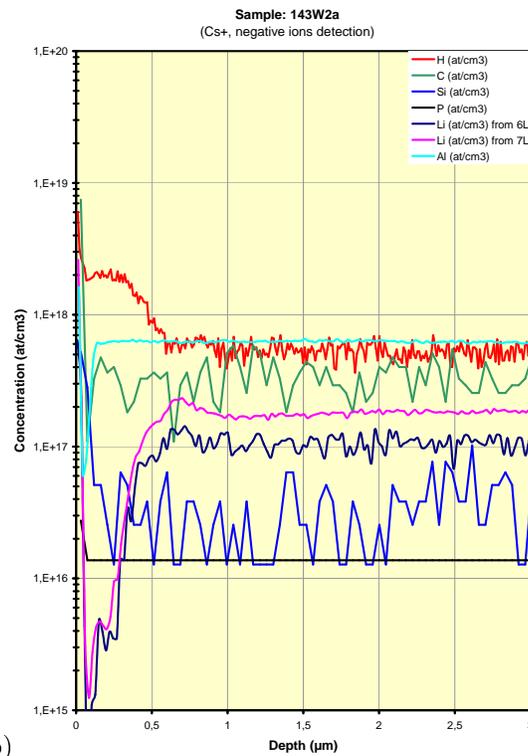
de silicium en surface, la passivation de surface à l'aide d'un plasma d'oxygène et l'encapsulation dans la silice.

### **Le procédé de gravure "M23"**

Mis au point au laboratoire, il consiste en un polissage mécano-chimique utilisant une solution légèrement basique. La gravure "M23" laisse une contamination de phosphore et de silicium en surface de l'échantillon qui est préjudiciable à des croissances ultérieures. La figure 3.12 a) nous présente une mesure SIMS effectuée sur un échantillon de ZnO fourni par Crystec ayant été gravé grâce au procédé "M23" sur lequel on a déposé une couche de ZnO de 700 nm par MOCVD. L'intérêt de cette couche épitaxiée est "d'éloigner" la surface du substrat traité et de s'affranchir ainsi de l'artefact lié à la surface que l'on observe communément en SIMS. On voit clairement qu'à l'interface entre la couche épitaxiée et le substrat, il y a une concentration en phosphore, azote et silicium que l'on n'observe pas dans le reste de l'échantillon.



a)



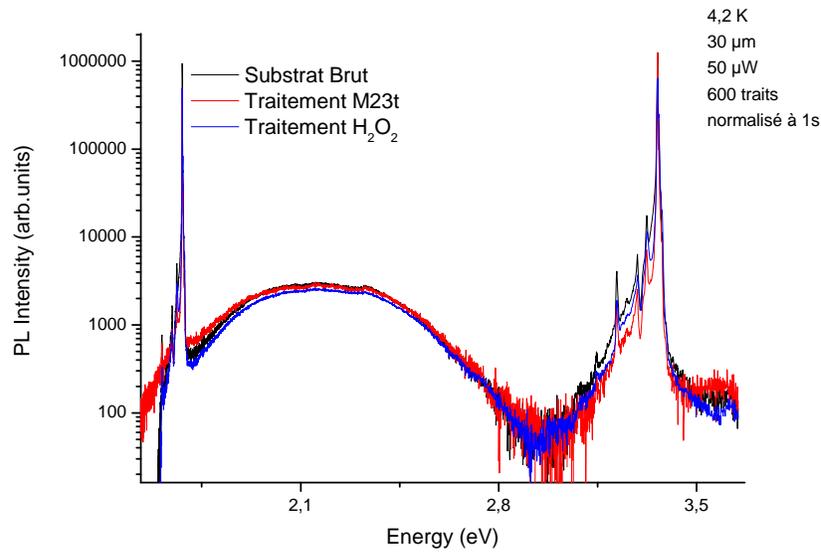
b)

FIGURE 3.12: Mesures SIMS d'échantillons de ZnO (Crystec) ayant été gravés grâce au procédé "M23", a) sans autre traitement, b) avec traitement  $\text{H}_2\text{O}_2$  ; sur lesquels on a déposé une couche de ZnO par MOCVD

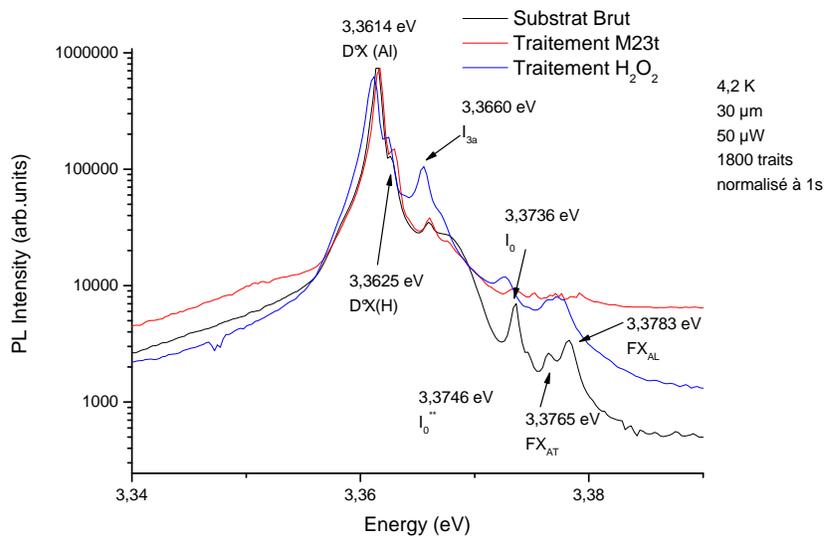
On peut noter un niveau anormalement haut d'aluminium dans la couche épitaxiée. Sur la figure a), la concentration en aluminium chute d'au moins deux ordres de grandeur dans la couche épitaxiée en comparaison du substrat, et c'est ce qu'on observe communément sur les spectres SIMS de couches homoépitaxiées. Sur la figure b) par contre, on peut voir qu'elle est la même dans le substrat et dans la couche. Cette anomalie n'a pas été expliquée, mais elle n'a été observée que sur cet échantillon.

Pour se débarrasser de cette contamination liée à la gravure, un traitement utilisant de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) a été mis en place. Comme on peut le voir sur la figure 3.12 b) qui présente la mesure SIMS d'un échantillon de ZnO Crystec ayant subi une gravure "M23" puis un traitement  $H_2O_2$  suivi d'un dépôt MOCVD de ZnO de 700 nm, la contamination en phosphore, azote et silicium n'est plus visible en surface du substrat. On observe une augmentation de la concentration d'hydrogène dans la couche qui est probablement due à l'incorporation provenant des précurseurs organo-métalliques.

La figure 3.13 a) compare la PL d'un échantillon ayant subi une gravure "M23", à celle d'un autre ayant subi le traitement  $H_2O_2$  et d'un troisième brut issu du même substrat. On voit que les spectres sont semblables, avec une petite différence au niveau des intensités des pics du bord de bande. La figure 3.13 b) nous montre un zoom sur la partie excitonique des spectres réalisés avec une plus grande précision. Les quelques différences observées sont du même ordre que celles associées à la variabilité des spectres d'un point à un autre d'un même échantillon, variabilité dont nous reparlerons ultérieurement. On n'observe donc a priori aucun effet visible de ces différents traitements sur les spectres de PL (pas d'apparition ou de disparition de raies, intensité de luminescence similaire).



a)



b)

FIGURE 3.13: Comparaison entre les spectres d'un échantillon gravé avec le procédé M23, d'un échantillon traité  $H_2O_2$  et d'un substrat brut : a) spectres complets ; b) Zoom sur la partie excitonique des spectres

On peut donc dire de la gravure "M23" qu'elle :

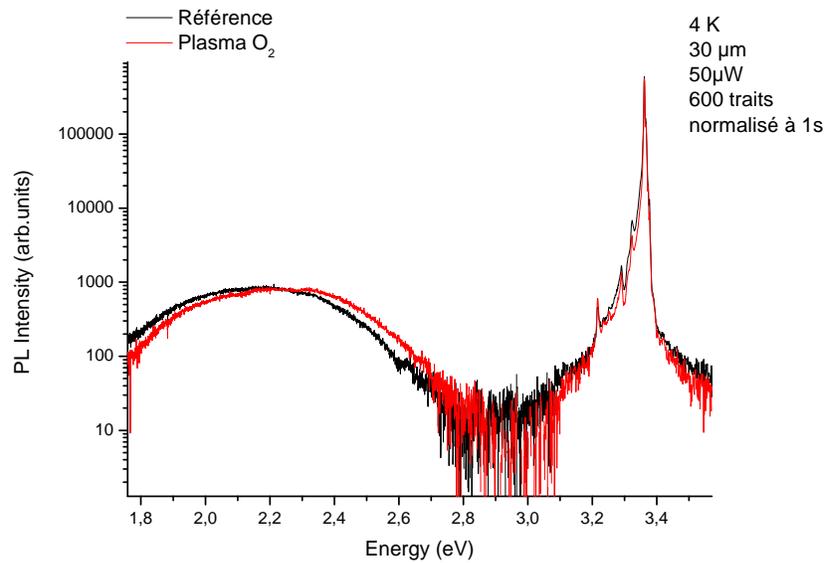
- laisse en surface des impuretés (Si, N, P) qui ne se trouvent pas sur des sites donnant lieu à une luminescence
- soit les impuretés restent en surface et la PL n'est pas suffisamment sensible pour les observer
- soit les impuretés passent sous la surface mais ne sont pas optiquement actives,
- n'altère pas la stoechiométrie de la subsurface comme le montre l'absence d'évolution des luminescences visibles de la figure 3.13.

Le procédé de nettoyage à l'eau oxygénée permet quant à lui de réduire ces contaminations.

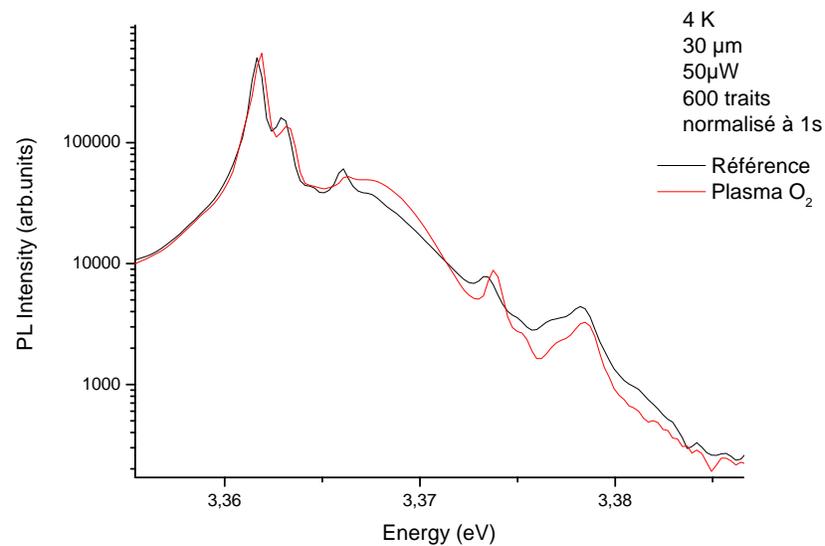
### Le plasma d'oxygène

Ce traitement permet de stabiliser la surface des échantillons, en comblant les liaisons pendantes en surface. Sans traitement de stabilisation, les échantillons évoluent (au moins d'un point de vue électrique) comme on peut le voir sur la figure 3.10 où le canal de conduction dégénéré en surface qui avait disparu après la gravure "M23" réapparaît si rien n'est fait. On verra au paragraphe suivant que les propriétés de luminescence peuvent elles aussi évoluer avec le temps si aucun traitement de stabilisation de la surface n'est appliqué.

La figure 3.14 compare les spectres d'un échantillon de référence non traité et d'un échantillon ayant subi un traitement par plasma  $O_2$ . On voit encore une fois qu'aucun effet notable en terme de luminescence n'apparaît après traitement.



a)



b)

FIGURE 3.14: Comparaison entre les spectres d'un échantillon ayant subi un traitement par plasma d'oxygène et un substrat brut : a) Spectres complets ; b) Zoom sur le bord de bande

On aurait pu penser que le traitement de la surface par plasma d'oxygène aurait entraîné la diffusion d'espèces du plasma, à savoir  $O^*$ , dans la subsurface de l'échantillon. Mais comme on le voit sur la figure 3.14, la luminescence visible à 2.3 eV, liée aux lacunes d'oxygène (comme on le verra au paragraphe 3.4.1), ne varie pas. Il n'y a donc pas eu de diffusion d'oxygène du plasma vers l'échantillon. Pourtant comme on peut le voir sur la figure 3.11 ce traitement empêche la réapparition du canal de conduction dégénéré en surface des échantillons.

### L'encapsulation dans de la silice

Ce dernier traitement avait pour objectif de protéger la surface des échantillons de l'atmosphère extérieure et donc de la stabiliser. La figure 3.15 nous présente les spectres de deux échantillons issus d'un même substrat réalisés dans les mêmes conditions, l'un ayant été recouvert de silice préalablement. Seule l'intensité des spectres diffère, l'échantillon ayant reçu une couche de silice luminesce environ 30 fois plus que l'échantillon nu. Cet effet provient probablement de l'adaptation d'indice que fournit la silice ( $1.4 < n_{SiO_2} < 1.8$ ,  $2 < n_{ZnO} < 3.5$ ) ainsi que d'une surface moins lisse favorisant l'extraction de la lumière.

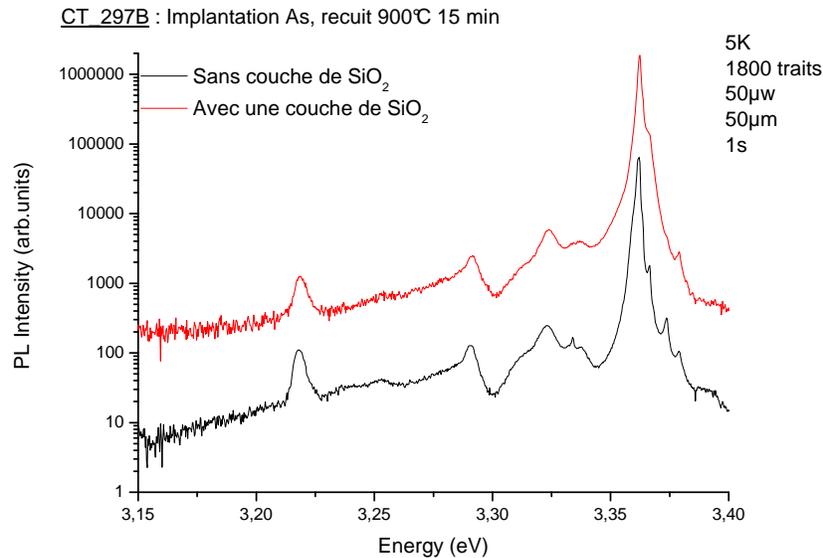


FIGURE 3.15: Effets d'un dépôt de silice sur la luminescence de ZnO

Nous verrons cependant au paragraphe 3.4.2 que le recuit des dépôts de silice sur le ZnO a une incidence majeure sur ses propriétés de luminescence.

En conclusion de ce préambule, on peut dire que les variations qu'on observera sur les spectres des échantillons que nous allons étudier seront intrinsèquement liés aux échantillons et non aux traitements de nettoyage et de conservation des échantillons.

### 3.2.2 Luminescence de différents substrats commerciaux obtenus par croissance hydrothermale

A l'heure actuelle, la technique de croissance hydrothermale est la voie qui a été privilégiée par l'essentiel des producteurs de substrats commerciaux de ZnO comme nous avons pu le mentionner au chapitre 1. Ayant utilisé ce type de substrat dans l'essentiel des études que nous avons menées, il est important que nous en ayons une bonne connaissance pour pouvoir déterminer ultérieurement l'effet des différents traitements qu'ils auront subis.

Nous avons privilégié deux fournisseurs pour nos substrats, à savoir Crystec et Tokyo Denpa, le premier car il nous permettait d'avoir une quantité de substrats de qualité correcte pour nos différentes études, et le second car il fournit à ce jour les substrats de la meilleure qualité cristalline et les plus grands. On peut retrouver cette différence de qualité en comparant leur spectre de PL comme on le fait sur la figure 3.16. On peut y remarquer que le bord de bande de l'échantillon Tokyo Denpa est nettement plus intense que celui de l'échantillon Crystec (environ d'un ordre de grandeur) et qu'au contraire l'intensité de la luminescence visible y est plus faible. Limiter le nombre de fournisseurs nous a permis de faciliter l'interprétation des résultats en limitant la variabilité des échantillons à étudier.

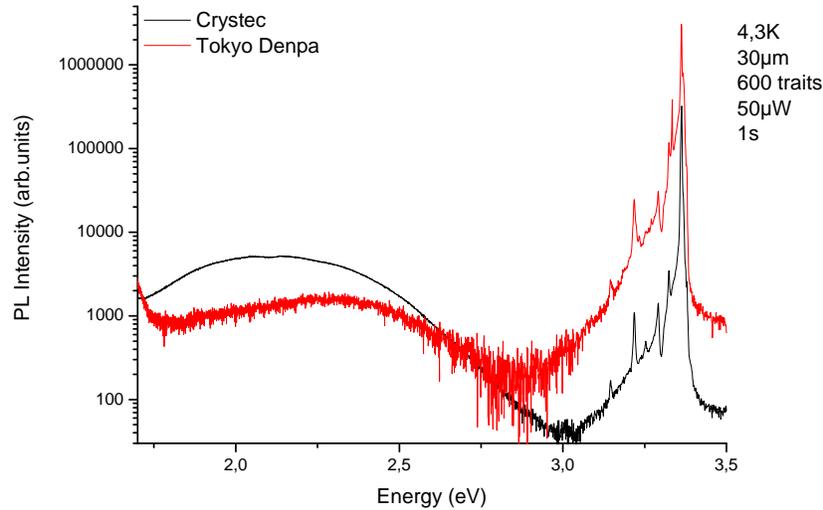


FIGURE 3.16: Comparaison des spectres de PL de substrats fournis par Crystec et Tokyo Denpa

### Évolution temporelle du spectre d'échantillon de ZnO commercial

Comme on a pu le voir précédemment avec l'évolution des propriétés électriques en l'absence de stabilisation de la surface, les échantillons sont susceptibles d'évoluer dans le temps. Pour appuyer cette affirmation, on a observé un échantillon brut, c'est-à-dire tel que les producteurs nous les fournissent, à 6 mois d'intervalle. La figure 3.17 nous montre l'évolution du spectre de PL d'un échantillon fourni par la firme Crystec entre le moment où on le sort de son emballage et 6 mois plus tard en ayant conservé l'échantillon sans précautions particulières. On voit que le spectre a subi une évolution importante, à la fois au niveau de son bord de bande et au niveau de sa luminescence visible. Si on approxime grossièrement la luminescence visible à deux composantes, une première centrée à 2 eV et une seconde centrée à 2.3 eV, on peut voir sur la figure 3.17 que l'importance de la composante centrée à 2.3 eV augmente de manière notable par rapport à celle centrée à 2 eV, entre le moment où on a reçu le substrat et 6 mois plus tard. On montrera à la fin de ce chapitre que cette composante centrée à 2.3 eV est potentiellement liée à la présence de lacunes d'oxygène dans le matériau, ce qui nous fait dire que l'échantillon a probablement désorbé une partie de son oxygène en surface. Quand on se penche sur l'évolution du bord de bande de l'échantillon, comme c'est fait sur la figure 3.18, on voit qu'après 6 mois, le bord de bande présente des raies plus fines et d'intensité supérieure. On distingue alors les raies excitoniques liées à l'aluminium,  $D^{\circ}X_A$ ,  $D^{\circ}X_B$  et  $D^+X_A$ , ainsi que les excitons libres A et B. Alors qu'au sortir de l'emballage, on ne pouvait distinguer que la  $D^{\circ}X_A$  liée à l'aluminium et difficilement l'exciton libre A.

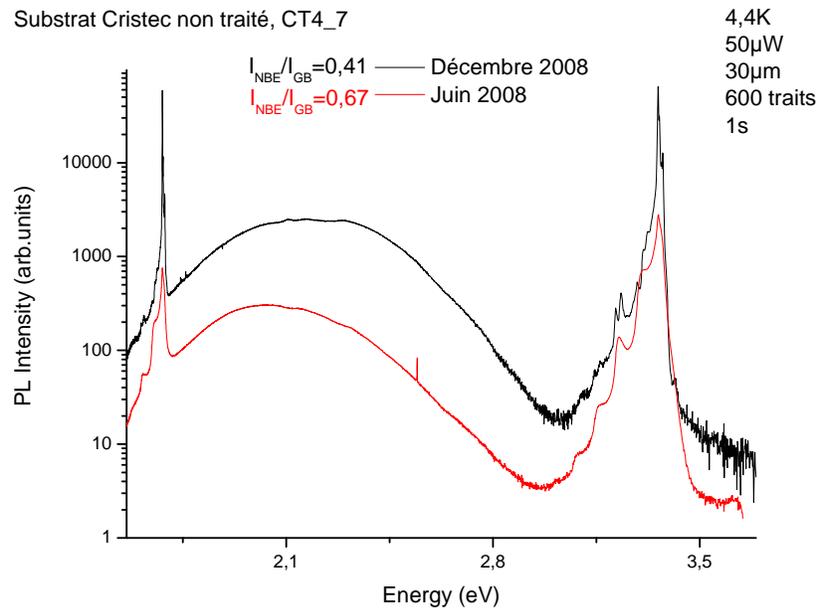


FIGURE 3.17: Évolution dans le temps d'un échantillon issu de croissance hydrothermale de ZnO non traité

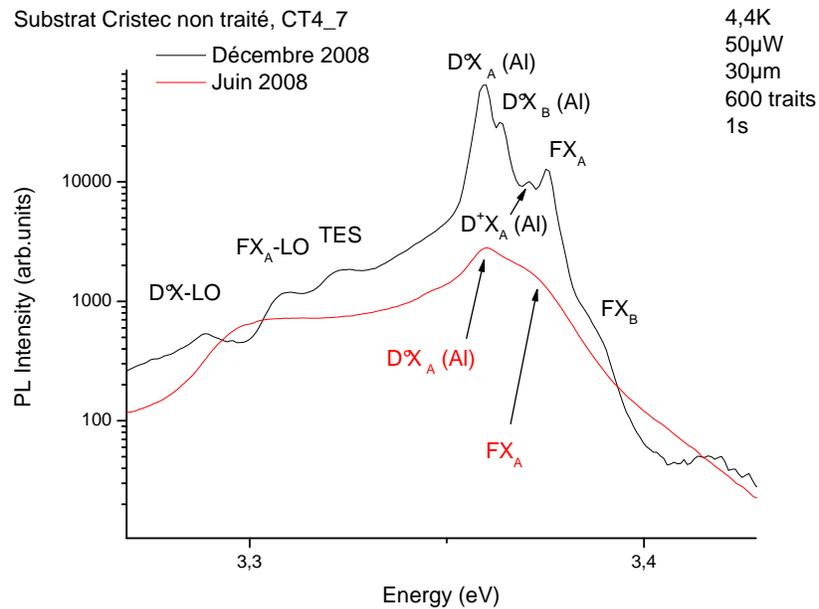


FIGURE 3.18: Évolution dans le temps d'un échantillon issu de croissance hydrothermale de ZnO non traité : zoom sur le bord de bande de l'échantillon

Une évolution dans le temps est attendue, une des applications du ZnO étant la réalisation de capteurs de gaz, l'adsorption et la désorption aisées d'espèces en surface étant un des critères

essentiels. Cependant, il semble que la surface des échantillons de ZnO se stabilise après avoir été stockés un certain temps dans une atmosphère non protégée. J'en veux pour preuve la similarité des spectres de PL de différents substrats bruts pris à des dates quelconques, comme on peut le voir sur la figure 3.19 qui présente les spectres de 3 substrats du même fournisseur, et le fait que A. Lusson n'a pas vu d'évolution du spectre d'un échantillon du fournisseur Tokyo Denpa qu'il utilise régulièrement comme référence pour ses mesures de PL en haute résolution depuis plusieurs années.

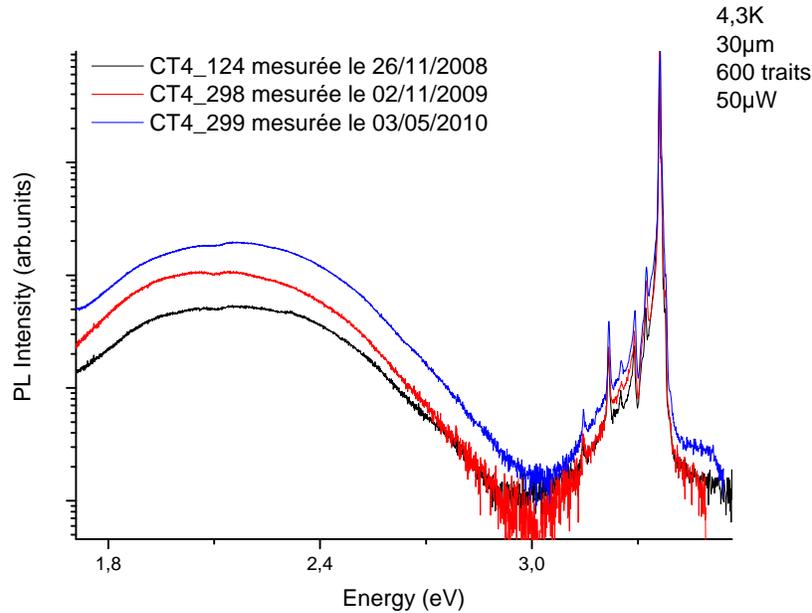


FIGURE 3.19: Spectres de 3 substrats différents issus du même lot de substrats Crystec

### Homogénéité spatiale et reproductibilité des spectres PL

Il était important de savoir s'il existait une variabilité en terme de luminescence dans un lot d'échantillons d'un même fournisseur.

Même si les spectres de la figure 3.19 sont semblables, ils ne sont pas strictement identiques. Et cette variabilité observable d'un échantillon à l'autre, l'est aussi dans une moindre mesure d'un point à l'autre d'un même échantillon. La figure 3.20 nous montre les spectres en différents points d'un même échantillon. On peut remarquer qu'il existe des variations d'intensité notables que ce soit au niveau de la luminescence visible et sur certains pics du bord de bande. Ceci provient probablement d'une variation locale de la concentration de défauts et/ou d'impuretés. On doit donc prendre en compte cette légère variabilité de luminescence d'un point à un autre d'un échantillon.

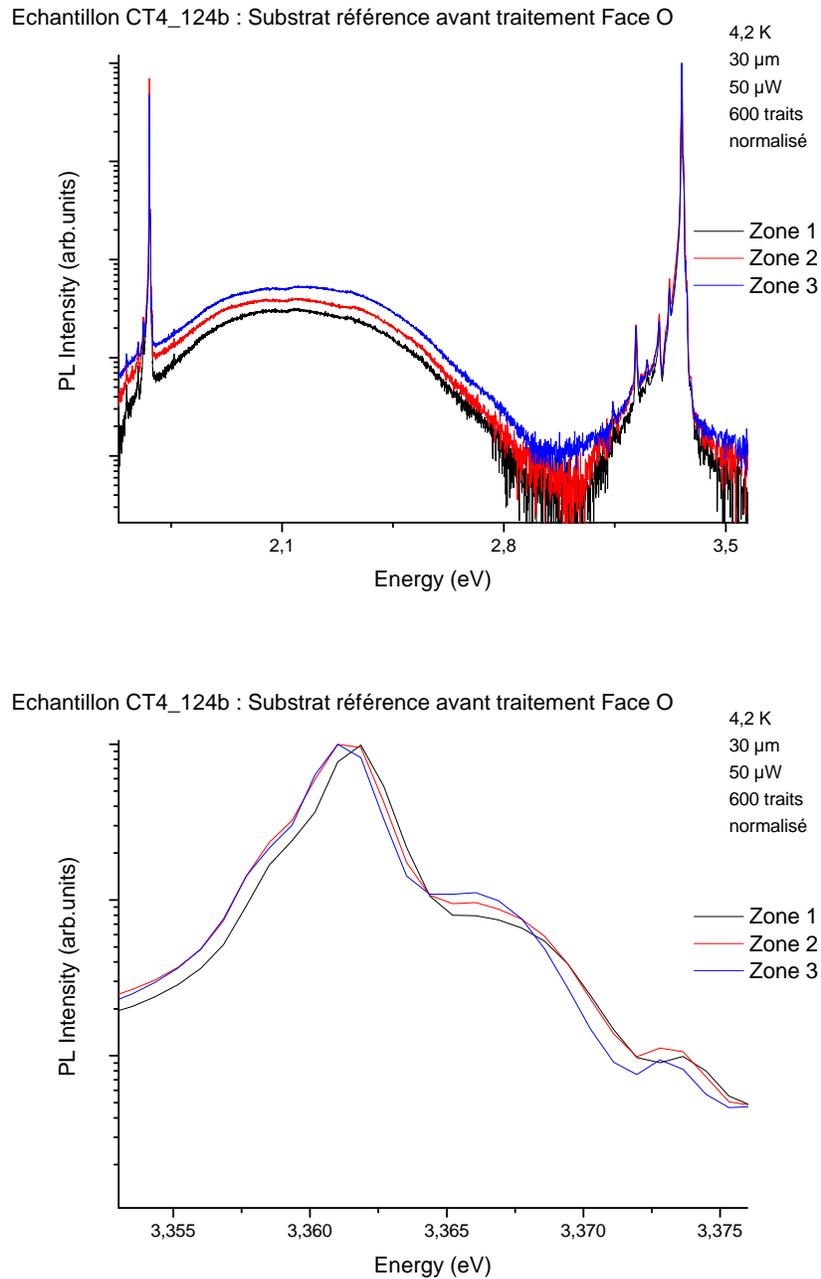


FIGURE 3.20: Spectres réalisés en différents points d'un même échantillon

### Évolution des spectres de PL avec les recuits

Dans le cadre des différentes études qui ont été menées, il a été nécessaire d'effectuer des recuits, que ce soit pour essayer de diffuser ou d'activer des dopants, ou encore pour corriger les défauts non radiatifs créés lors des implantations ioniques. Observer l'impact que ces recuits peuvent avoir sur les substrats a donc été un point essentiel pour pouvoir évaluer l'influence des différents traitements. La figure 3.21 nous présente les spectres de 3 échantillons Crystec issus d'un même substrat ayant été recuits pendant 15 minutes sous oxygène à différentes températures ainsi que le spectre de l'échantillon brut. Si on observe la luminescence visible, on peut

voir que la composante centrée à 2.3 eV diminue nettement dès 800° C. A partir de 900° C, la composante à 2 eV voit son intensité diminuer légèrement et la luminescence visible structurée caractéristique de la présence de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ [73] apparaît. En augmentant la température de recuit jusqu'à 1100 °C, la composante centrée à 2 eV continue de diminuer, rendant la luminescence caractéristique de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  plus marquée. Si on se fonde sur les interprétations que l'on fera à la fin de ce chapitre des deux composantes de la luminescence visible, on peut conclure que lors d'un recuit sous oxygène, les lacunes d'oxygène sont les premières à disparaître, vraisemblablement grâce à l'adsorption par la surface et la diffusion d'oxygène de l'atmosphère. La diminution de la quantité de lacunes de zinc (ou bien leur désactivation) est observée conjointement à l'apparition de la luminescence de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . On pourrait donc supposer que les lacunes de zinc ont été au moins en partie comblées par du cuivre déjà présent dans le matériau. On a pu mesurer en SIMS une concentration de quelques  $10^{16}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  dans les différents échantillons mesurés (Crystec, Tokyo Denpa, CVT et couches MOCVD). Cette quantité est inférieure d'un ordre de grandeur à celle reportée dans l'échantillon observé par R. Dingle lorsqu'il observe la luminescence attribuée à  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ [73] (4 ppm soit environ  $4 \times 10^{17}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ ). On a pu voir au chapitre 2 que la PL permet d'observer des impuretés jusqu'à une concentration de  $10^{11}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  si on se trouve dans de bonnes conditions, donc l'observation de la luminescence de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  pour une concentration de cuivre de quelques  $10^{16}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  n'est pas aberrante.

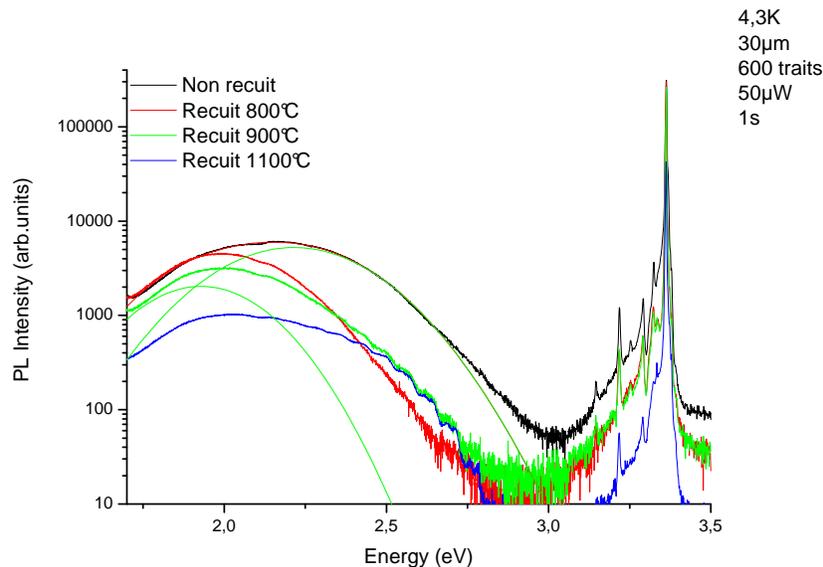


FIGURE 3.21: Évolution du spectre PL d'échantillons issus d'un même substrat après recuit sous oxygène pendant 15 minutes à différentes températures

Lorsqu'on se concentre sur le bord de bande de ces échantillons recuits, comme dans la figure 3.22, on peut voir que le pic lié à l'hydrogène diminue de manière continue avec l'augmentation de la température de recuit, pour ne plus être qu'un épaulement à 1100 °C. On peut donc penser que le recuit sous oxygène favorise la désorption de l'hydrogène et que ceci s'accroît avec l'augmentation de la température de recuit. De plus, on voit en parallèle de la chute de l'intensité du pic de l'hydrogène, celle du pic lié à l'exciton libre A transverse. On peut aussi remarquer que le pic principal, D\*X (Al), voit sa largeur à mi hauteur se réduire avec l'augmentation de la température de recuit, la répartition des positions de l'aluminium dans le réseau cristallin doit donc s'homogénéiser. En d'autres termes, le nombre d'atomes d'aluminium à une position équivalente dans le réseau cristallin augmente. Ceci nous permet d'observer le pic lié à l'indium pour le recuit à 1100 °C. Toujours pour un recuit de 1100 °C, on observe

l'apparition de la raie Y à 3.333 eV qui correspond à des excitons piégés sur des défauts étendus. Ceci semble paradoxal, car après recuit, la concentration de dislocations a diminué, passant de  $10^4 \text{cm}^{-2}$  à  $10^3 \text{cm}^{-2}$ . On peut émettre une hypothèse pour comprendre ce phénomène : lors d'un recuit, les défauts ponctuels (vraisemblablement  $V_{\text{Zn}}$  ou bien  $O_i$ ) migrent et s'agrègent probablement sur des défauts étendus. L'agrégation de défauts ponctuels sur des défauts étendus a pu être observée dans d'autres matériaux. Avec suffisamment d'énergie thermique, ces agrégats atteignent alors la taille critique permettant le piégeage des excitons. On peut aussi mettre en parallèle le lien qui existe entre la raie Y et la forte concentration d'oxygène, lien que l'on détaillera au paragraphe 4.1.4. La raie Y est donc peut être originaire d'agrégats d'oxygène interstitiel de taille suffisamment importante sur lesquels viennent se fixer des excitons. Pour vérifier cette hypothèse (et relier directement la raie Y aux défauts étendus), nous avons cherché à observer la raie Y en cathodoluminescence. Mais quelque soit l'échantillon étudié et l'intensité de la raie Y en photoluminescence, celle-ci n'a jamais pu être observée par cathodoluminescence. Nous n'avons pas de modèle à ce jour pour expliquer cela.

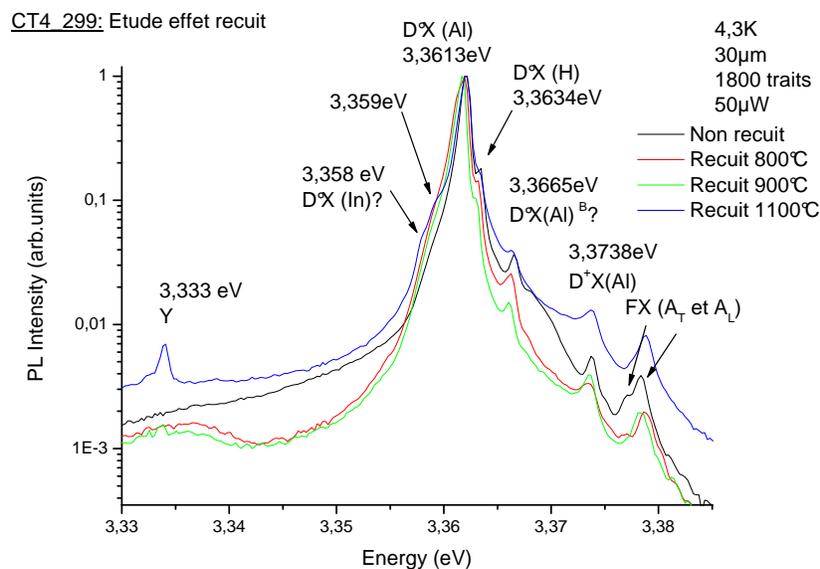


FIGURE 3.22: Évolution du bord de bande d'échantillons issus d'un même substrat après recuit sous oxygène pendant 15 minutes à différentes températures

Les effets liés aux recuits que nous venons de décrire sont aussi observables sur des échantillons de la firme Tokyo Denpa. La figure 3.23 nous montre deux échantillons produits par la firme Tokyo Denpa, un premier non recuit et un second recuit à haute température (1400 °C). La figure 3.24a) nous présente les mesures réalisées en haute résolution au GEMAC des bords de bande de ces deux échantillons. On y voit l'apparition de la raie Y avec le recuit haute température, elle est suivie à 3.332 eV d'une émission asymétrique inconnue qu'on avait déjà pu observer. On voit aussi clairement le première réplique phonons de l'exciton libre  $A_L$  à 3.3058 eV qui est un signe de l'amélioration de la qualité optique du matériau après recuit. On peut voir aussi que la partie du bord de bande comprise entre 3.35 eV et 3.38 eV évolue fortement avec le recuit. Le nombre de pics excitoniques diminue grandement et une luminescence large grossièrement centrée à 3.368 eV apparaît. L'origine de ce pic large n'est pas bien définie. Même si elle se situe dans la partie excitonique du bord de bande, son importante largeur nous fait douter de son origine excitonique. Le seul type de transition qui pourrait correspondre avec cette forme à cette énergie est une transition bande-niveau mettant en jeu un donneur neutre (l'énergie d'ionisation attendue pour les accepteurs dans ZnO étant trop importante pour observer une  $eA^\circ$  à cette

énergie) et un trou de la bande de valence. Or dans un matériau de type n, comme c'est le cas généralement pour ZnO, les porteurs majoritaires étant les électrons, la présence de trous libres est donc faible, l'observation d'une recombinaison  $hD^{\circ}$  est de ce fait improbable.

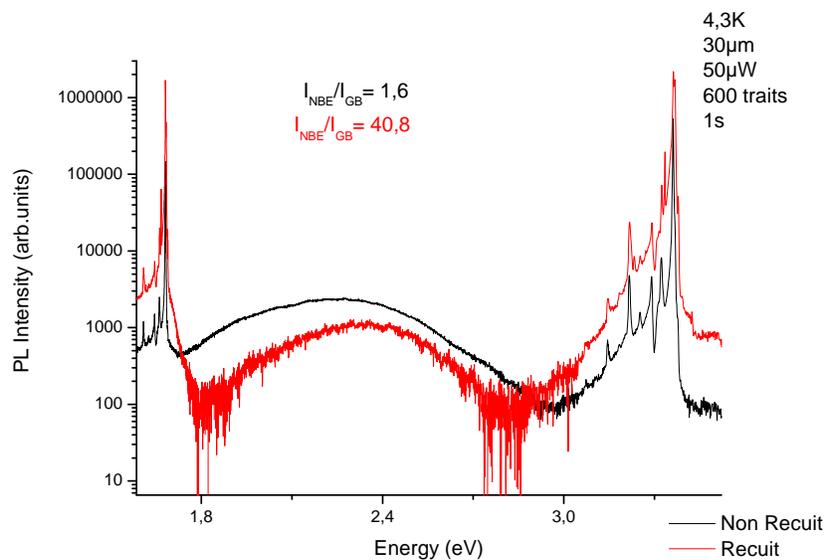
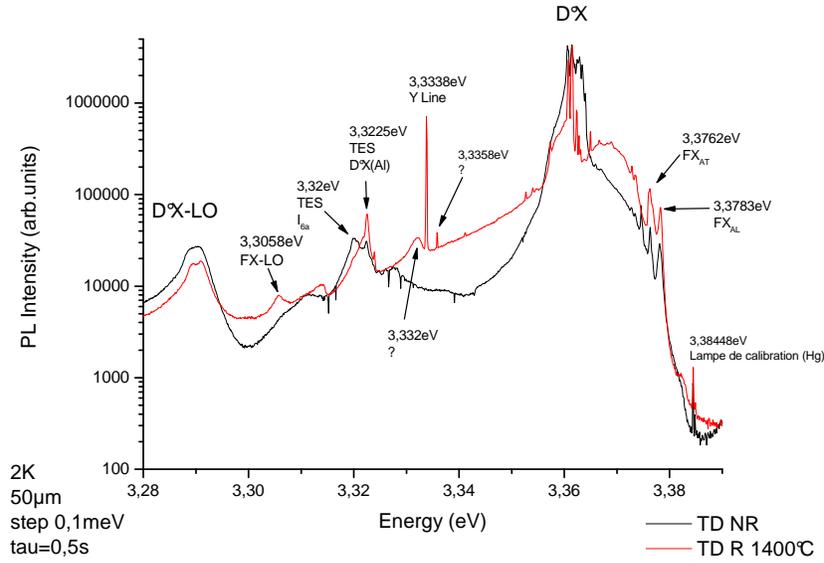
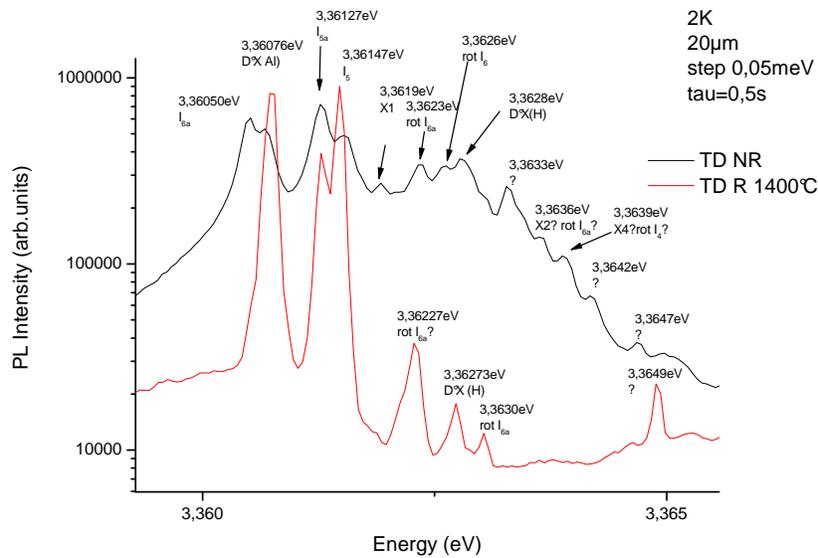


FIGURE 3.23: Comparaison des spectres PL de substrats Tokyo Denpa ayant ou non été recuits



a)



b)

FIGURE 3.24: a) Comparaison du bord de bande de deux échantillons de la firme Tokyo Denpa ; b)Détail de la zone située entre 3.360eV et 3.365eV

La figure 3.24b) nous présente le détail de la zone située entre 3.360 eV et 3.365 eV, on voit qu'après recuit le nombre de pics excitoniques est passé de 15 à 7. L'essentiel des pics qui disparaissent après le recuit réalisé par Tokyo Denpa sont ceux d'états rotationnels et des pics d'origine inconnue. On peut remarquer la disparition du pic  $I_{6a}$ , ainsi que la chute de l'intensité de la  $D^{\circ}X$  liée à l'hydrogène. Pour ce qui est de l'hydrogène, on peut supposer, comme on a pu le voir précédemment, qu'il a été désorbé lors du recuit. Pour ce qui est de la disparition des autres pics, on peut supposer qu'ils sont liés à des impuretés provenant de la croissance hydrothermale, au moins pour une partie d'entre eux. Le recuit les faisant migrer en surface, il suffit alors d'ôter la surface du matériau pour en augmenter la pureté (ce que fait classiquement la firme Tokyo Denpa). On voit aussi qu'après recuit, la largeur à mi hauteur des pics restant a diminué ce qui

montre l'amélioration de la qualité cristalline du matériau.

Pic	FWHM avant recuit (en meV)	FWHM après recuit (en meV)
D°X (Al)	0.24	0.12
I <sub>5a</sub>	0.34	0.11
I <sub>5</sub>	0.39	0.10
D°X (H)	0.43	0.11

TABLE 3.6: Évolution de la largeur à mi hauteur des pics excitoniques avec le recuit

Et si on se penche sur la luminescence visible de ces deux échantillons, comme c'est fait sur la figure 3.25, on observe l'apparition de la luminescence structurée relative à la présence de Cu<sub>Zn</sub>[73] après recuit, comme c'est le cas pour les échantillons Crystec.

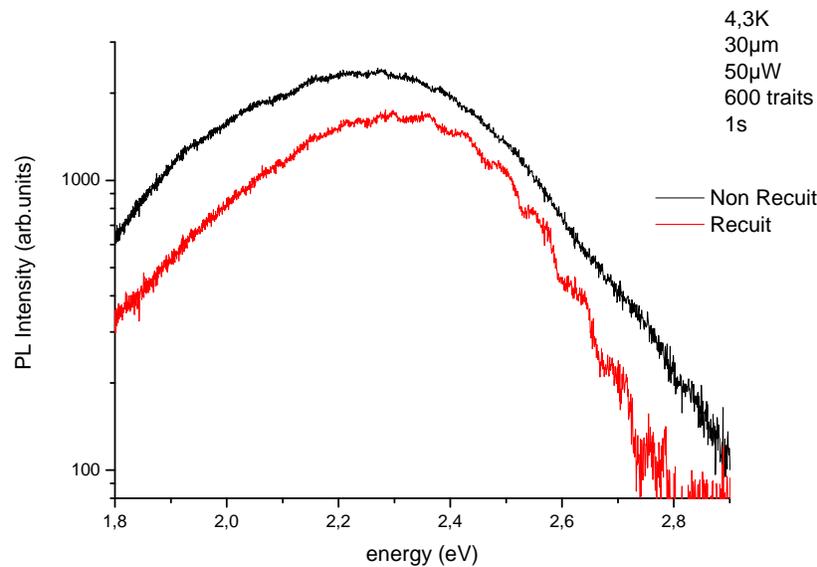


FIGURE 3.25: Évolution de la luminescence visible de substrats Tokyo Denpa après recuit sous oxygène pendant 15 minutes

On peut donc conclure des recuits sous oxygène d'échantillons hydrothermaux :

- qu'ils améliorent dans une certaine mesure la qualité cristalline des échantillons,
- qu'ils permettent de réduire la quantité d'hydrogène présente dans le matériau,
- qu'ils permettent de réduire la quantité de lacunes d'oxygène présente dans le matériau,
- qu'ils entraînent la réduction du signal lié aux lacunes de zinc conjointement à l'apparition de celui lié à Cu<sub>Zn</sub> dans le matériau lorsqu'on atteint une température suffisante,
- qu'ils permettent aussi l'apparition de la raie Y, dont l'origine exacte reste encore à déterminer.

### Comparaison des spectres PL d'échantillons Surfacenet orientés selon d'autres plans

Comme on a pu le voir au chapitre 1, la croissance du ZnO se fait de manière privilégiée selon l'axe c. Cependant il est possible d'obtenir des échantillons orientés selon d'autres orientations cristallines, par exemple selon les plan a et m. Un des intérêts d'utiliser des plans non polaires,

a ou m, est de s'affranchir des effets de polarisation (spontanée et éventuellement piézoélectrique) du ZnO. Lors de la réalisation d'hétérostructure, les différences de paramètres de maille des différents matériaux formant les couches générant des contraintes internes, un matériau piézoélectrique générera alors un champ électrique, perturbant ainsi le schéma de bande. Ceci entraîne une variation de l'énergie des recombinaisons possibles avec la puissance d'excitation de la structure.

Nous avons étudié des échantillons provenant d'un "cube" de ZnO monocristallin fourni par Surfacent (obtenu par croissance hydrothermale) que nous avons découpé selon différentes orientations cristallines, les 3 échantillons que nous allons étudier viennent donc tous du même cristal fourni par Surfacent. La figure 3.26 nous présente la comparaison des spectres d'échantillons orientés selon les axes a, m et c. On peut remarquer que ces spectres sont, à première vue, très similaires, avec peut être une luminescence visible un peu moins intense lorsque le matériau est orienté selon l'axe c. L'homogénéité sur les plans a et m est du même type que celle pour un échantillon orienté c. C'est-à-dire qu'on observe essentiellement des variations d'intensité, mais pas d'apparition (ou de disparition) de pics. De plus la variation spatiale des spectres pour les plans a et m est du même ordre que pour le plan c.

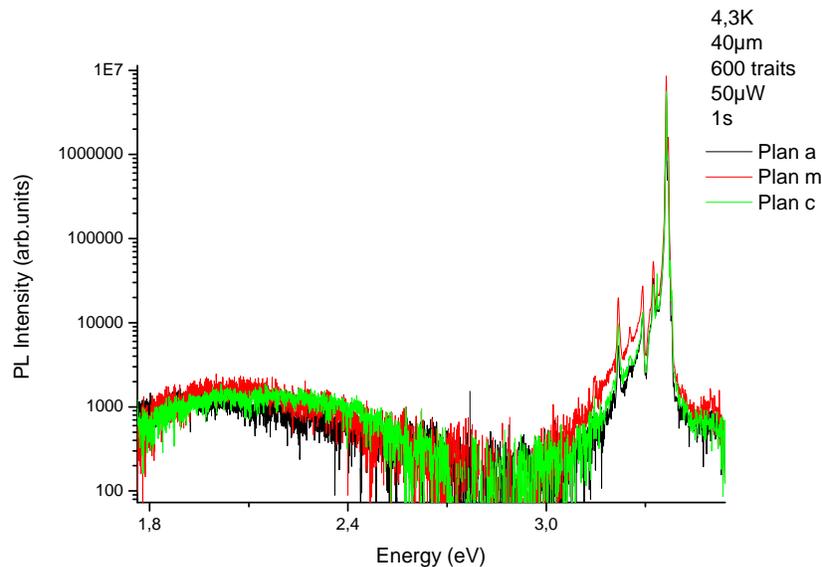


FIGURE 3.26: Spectres d'échantillons orientés selon les axes a, m et c

On a pu observer ces différents échantillons en PL haute résolution au GEMAC, la figure 3.27 nous détaille les bords de bande. On peut remarquer que l'intensité de la luminescence du plan c est inférieure d'un ordre de grandeur à celles des plans a et m, de plus les excitons libres et les transitions TES sont moins bien définies. Ceci provient probablement de l'endroit où a été prélevé l'échantillon dans le cristal. S'il correspond à la face de croissance, on peut imaginer qu'il y a plus d'impuretés que dans le reste du cube (du fait de la propension qu'ont les impuretés de migrer vers la face O) et donc une luminescence moins intense, surtout s'agissant des excitons libres.

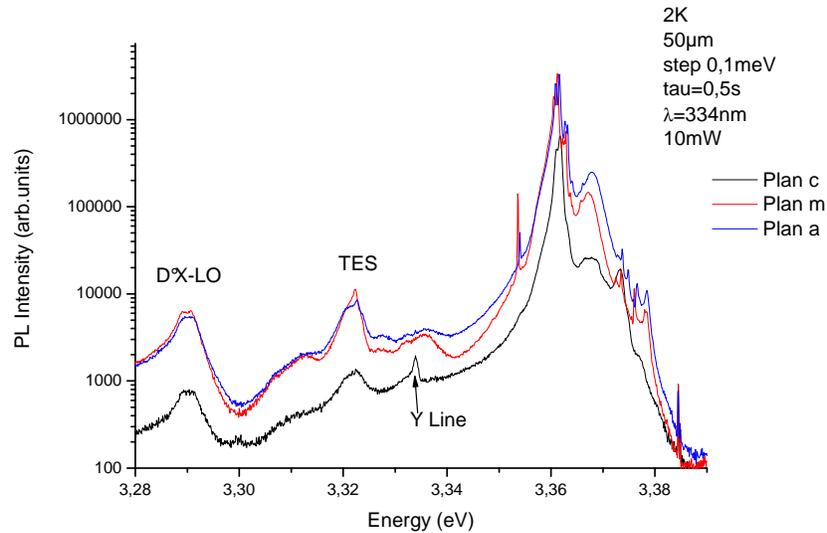


FIGURE 3.27: Bords de bande d'échantillons orientés selon les axes a, m et c

La figure 3.28 détaille la partie excitonique de ces bords de bande, les intensités ont été normalisées pour faciliter la lecture. On y voit que le spectre de l'échantillon orienté c ressemble à celui orienté a, mais avec des largeurs à mi hauteur des principaux pics nettement plus importantes. Ceci est à relier avec la chute de l'intensité préalablement observée. D'un autre côté, les bords de bande de l'échantillon orienté a et de celui orienté m, et si on translate le spectre de l'échantillon m de  $\sim 0.5$  meV vers les hautes énergies, l'énergie des différents pics de l'échantillon m coïncident avec ceux de l'échantillon a (aux intensités près). Ceci ferait penser à des effets liés aux contraintes dans un des échantillons. le spectre de l'échantillon orienté a et celui de l'échantillon orienté c se ressemblant (au moins du point de vue de la position en énergie des pic), on peut supposer que c'est l'échantillon orienté m qui est contraint, ceci entraînant une réduction du gap du matériau, on peut dire qu'il subit des contraintes de tension. Si l'hypothèse de la présence de contraintes dans l'échantillon orienté m est vraie, il ne faut alors pas prendre en compte les assignations faites pour cet échantillon sur la figure 3.28.

En conclusion, on ne peut pas dire qu'il y ait de différences notables entre les spectres des échantillons orientés selon des plans non polaires a et m et selon le plan polaire c, les différences du spectre orienté c par rapport aux deux autres provenant vraisemblablement de la qualité de l'échantillon et non de son orientation cristalline; et le décalage vers les basses énergies du spectre de l'échantillon orienté m provenant a priori de contraintes dans l'échantillon (qui peuvent varier d'un échantillon à l'autre).

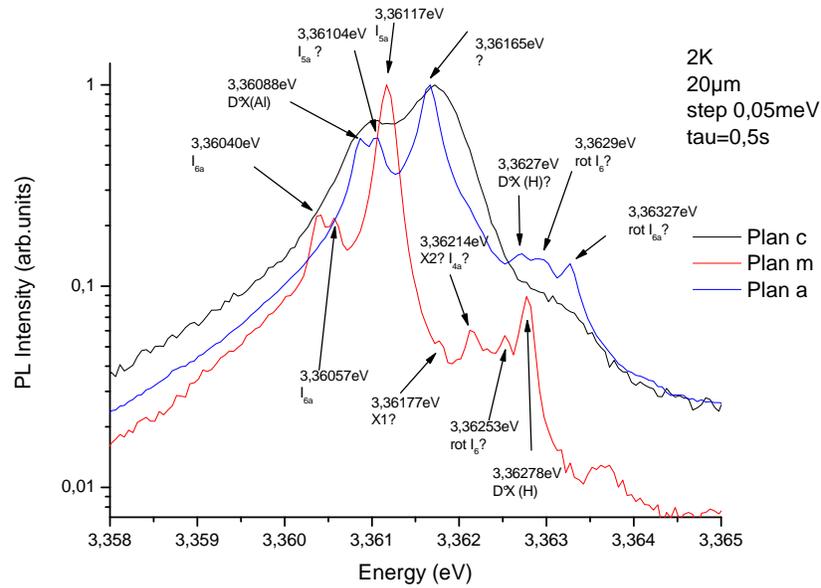


FIGURE 3.28: Détail des bords de bandes des échantillons Surfacent orientés c, m et a

### 3.2.3 La luminescence des substrats CVT LETI

Un des buts du projet Carnot “éclairage” était le développement d’une méthode d’élaboration de substrats de ZnO basée sur une méthode de cristallogénèse connue de longue date au laboratoire. La technique de croissance de cristaux mise en oeuvre est le transport chimique en phase vapeur (CVT), technique que nous avons détaillée au chapitre 1.

#### Évolution du procédé et corrélation avec les propriétés de luminescence

Durant ces trois années, le travail de l’équipe “ZnO bulk” a permis l’amélioration des qualités des cristaux réalisés, que ce soit d’un point de vue épaisseur, transparence, qualité cristalline, électrique ou bien encore optique. Pour ce qui est de la luminescence de ces cristaux, l’évolution a été impressionnante comme le montre la figure 3.29 qui présente les spectres de 2 échantillons réalisés à un an d’intervalle sur substrat Crystec et comparés au spectre d’un substrat commerciale issue d’une croissance hydrothermale. On voit très nettement une amélioration du spectre de luminescence, que ce soit du point de vue de l’intensité de la luminescence émise dans les mêmes conditions de mesure ou bien encore de la qualité de cette luminescence. Le spectre de l’échantillon le plus ancien est dominé par la luminescence visible et son bord de bande sort à peine du bruit. Au contraire, le spectre de l’échantillon réalisé un an plus tard est dominé par un bord de bande d’une intensité équivalente à celle des échantillons commerciaux de la meilleure qualité.

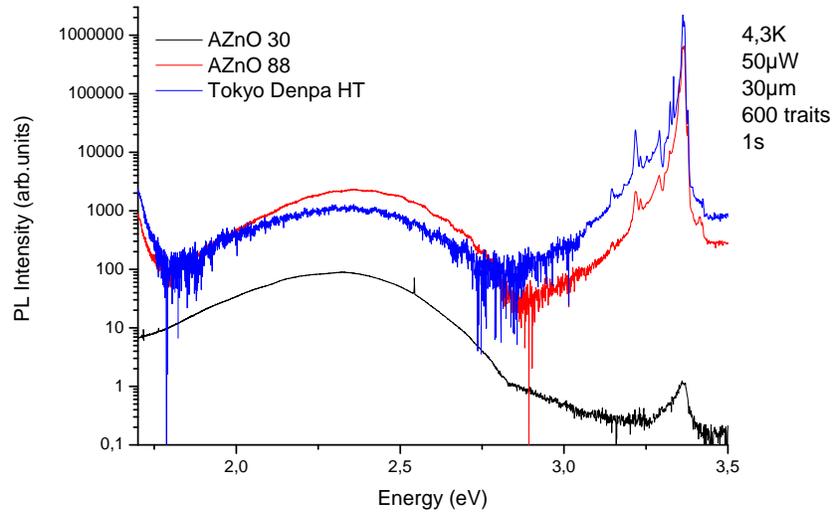


FIGURE 3.29: Comparaison des spectres des cristaux produits au LETI entre 2008 (AZnO30) et 2009 (AZnO88) et d'un échantillon de ZnO commercial produit par la firme Tokyo Denpa

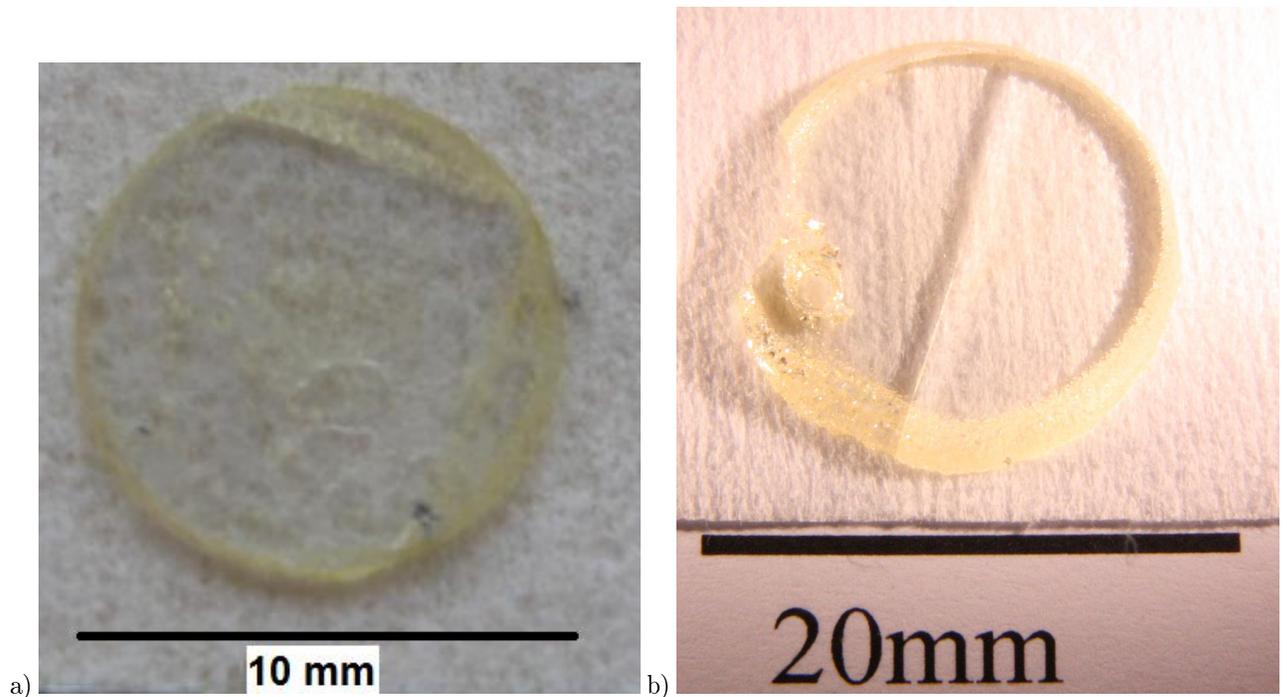


FIGURE 3.30: Photos de cristaux de ZnO obtenus par CVT réalisés à 1 an d'intervalle : a) AZnO30 ; b) AZnO88

La figure 3.30 nous présente des photos des deux échantillons dont nous venons d'observer les spectres précédemment. On voit clairement que l'amélioration de la luminescence c'est fait conjointement à une amélioration de l'aspect des cristaux. Par contre, le lien entre la qualité cristalline observée par diffraction de rayons X et la qualité de la luminescence n'est pas évident. La figure 3.31 nous présente les spectres PL de 3 échantillons : les échantillons AZnO36 et AZnO88 ont été réalisés à partir de substrat Crystec et sont monocristallins ; l'échantillon

AZnO77 a été réalisé à partir d'un substrat de saphir et est polycristallin. La largeur de pics de diffraction de ces échantillons est de, respectivement, 200, 300 et 1000 arcsecondes. Pourtant l'échantillon AZnO36 présente la moins bonne qualité de luminescence des trois échantillons. La taille moyenne des grains de l'échantillon polycristallin est de quelques millimètres, ce qui est nettement supérieur à la taille du spot laser ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) qui est une bonne approximation de la surface étudiée lorsqu'on réalise un spectre PL. Le spectre de l'échantillon AZnO77 de la figure 3.31 correspond donc au spectre d'un grain. Il est donc logique que la qualité de la luminescence dans ce cas soit bonne, un grain étant un monocristal quasi parfait, les joints de grains attirant une grande partie des défauts ou des impuretés et permettant la dissipation des contraintes dans les grains. Tout ceci nous amène à dire qu'un spectre de PL, parce que c'est une mesure locale, ne permet pas d'avoir une idée précise de la qualité cristalline générale d'un échantillon. Des mesures intégrées sur l'ensemble d'un échantillon devraient permettre d'obtenir une idée plus juste de la qualité cristalline globale d'un échantillon.

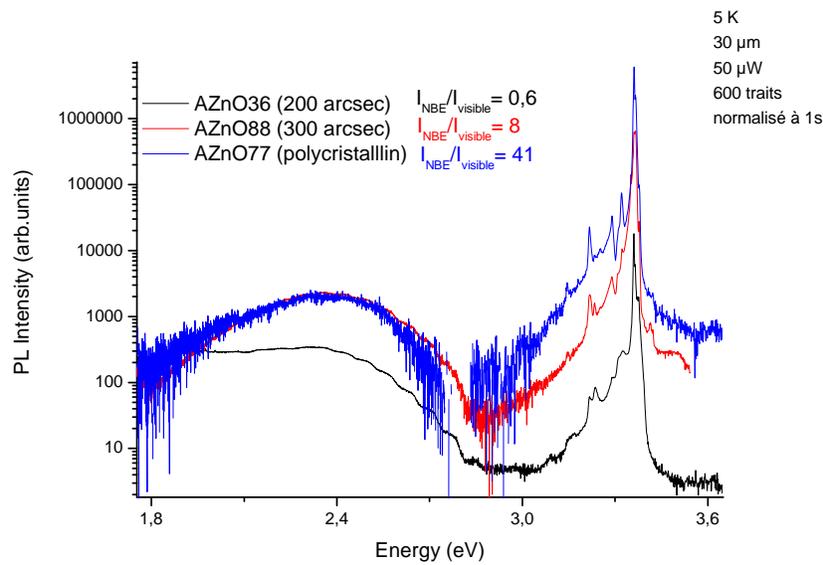


FIGURE 3.31: Comparaison des spectres PL de trois échantillons présentant des qualité cristallines variables

## Effet du recuit sur le spectre des échantillons CVT

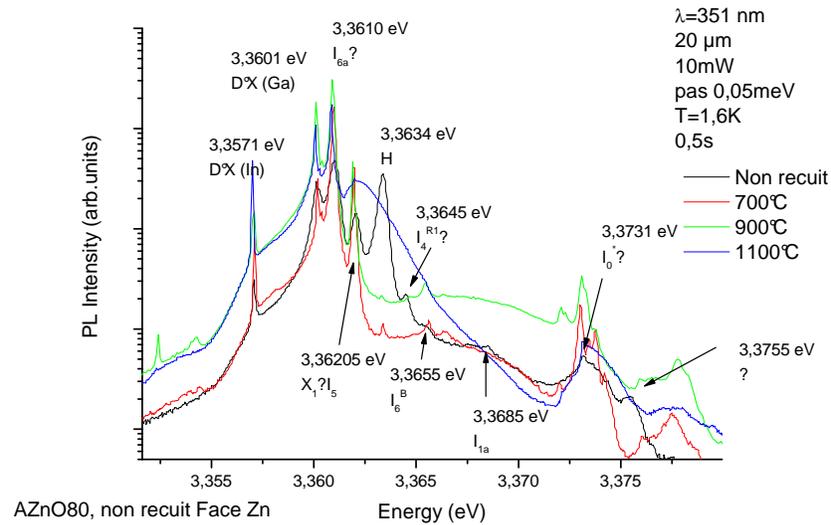


FIGURE 3.32: Spectre en haute résolution de l'échantillon AZnO80 pour différentes températures de recuit

Du fait de la forte température de croissance en CVT ( $\sim 1000$  °C) par rapport à celle de la fin d'un processus hydrothermal ( $\sim 350$  °C), l'essentiel des porteurs résiduels dans les échantillons obtenus par CVT est donc déjà activé. Pourtant, un recuit sous oxygène des échantillons CVT peut être utile par exemple pour améliorer la transparence de l'échantillon. Tout comme pour les substrats commerciaux, il est donc important de connaître l'effet des recuits sur les échantillons.

L'effet de ces recuits est sensiblement le même que celui qui a été détaillé préalablement. La figure 3.32 nous présente les spectres de PL en haute résolution réalisés au GEMAC d'échantillons CVT ayant subi différents recuits sous oxygène. La chute du pic lié à l'hydrogène est nettement plus marquée ici que dans le cas des échantillons obtenus par croissance hydrothermale, la concentration en hydrogène était probablement plus importante ici que dans les échantillons fournis par Tokyo Denpa, ou bien alors nos conditions de recuit sont plus favorables à l'exodiffusion de l'hydrogène. Le peu de connaissances que nous avons sur les conditions de recuit effectué par Tokyo Denpa (atmosphère, temps...), la différence de température entre notre recuit le plus haut et le leur ( $1100$  °C/ $1400$  °C), ainsi que la difficulté de mesurer l'hydrogène par SIMS font que l'on ne peut pas être catégorique sur ce point.

De plus, pour une température de recuit inférieure à  $900$  °C, on observe une amélioration du signal des excitons libres que ce soit en intensité et en précision, signal qui se dégrade pour une température de recuit de  $1100$  °C. On peut donc supposer que pour une température de recuit inférieure à  $900$  °C, le recuit améliore la qualité cristalline du matériau, matériau qui commence à se dégrader lorsque l'on augmente trop la température de recuit. En parallèle de cette dégradation de l'émission des excitons libres, on observe l'apparition de la luminescence large avec un maximum à  $3.3621$  eV. Comme dans le cas de la luminescence large observée sur les échantillons Tokyo Denpa au paragraphe précédent, l'identification de cette luminescence reste en suspens.

### Comparaison des différentes faces polaires O et Zn d'échantillons CVT

Le ZnO est un matériau qui croît de manière privilégiée selon l'axe  $c$ , comme on a pu le dire au chapitre 1, ce qui fournit alors des surfaces polaires soit O, soit Zn. L'incorporation d'impuretés ou de dopants varie selon que l'on travaille avec une face polaire O ou Zn. Ceci a pu être observé

lors de tentatives de dopage in situ de couches MOCVD avec du phosphore, l'incorporation étant privilégiée sur la face O et presque inexistante sur la face Zn. Dans le même ordre d'idée, on a pu observer que la diffusion d'impuretés se fait de manière privilégiée vers la face O. De plus, différentes publications font état de variations des spectres PL en fonction de la face polaire observée. On peut citer le travail de Lautenschlaeger et al.[59] qui a pu mettre en évidence la présence uniquement en face O des transitions à 3.3619 eV (X1), 3.622 eV (X2), 3.3637 eV (X3) et 3.3640 eV (X4). Ils ont pu mettre en évidence, du fait des ratios d'intensité identiques entre X1 et X2, et entre X3 et X4 quelque soit l'échantillon étudié, que ces transitions proviennent d'un même défaut. De plus, l'étude du comportement en température de ces raies leur a permis d'élaborer un modèle représenté par la figure 3.33. Ces transitions ont un comportement de type excitonique lié, mais leur origine reste encore à déterminer.

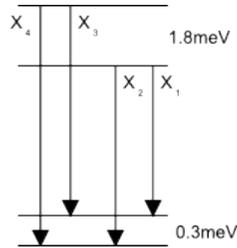
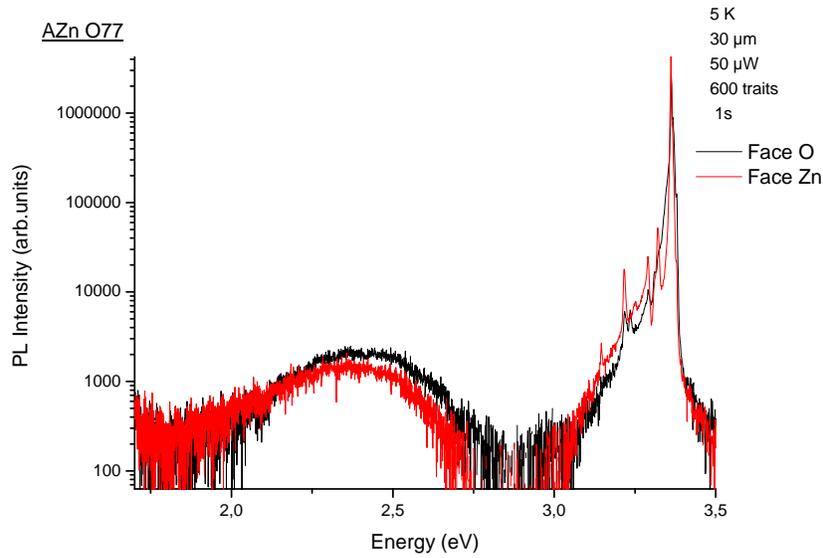


FIGURE 3.33: Modèle le plus probable des niveaux X1 à X4[59]

Cet état de fait nous a amenés à nous demander s'il était possible de voir une différence entre la luminescence des faces polaires sur nos échantillons. Notre attention s'est tout d'abord portée sur la globalité du spectre. La figure 3.34 a) nous montre la comparaison entre les spectres des faces O et Zn d'un même échantillon de ZnO obtenu par CVT. Les deux faces n'ont subi qu'un polissage mécano-chimique. À première vue, il n'y a pas de réelle différence entre ces deux spectres, les différences d'intensité de la luminescence visible et du bord de bande pouvant provenir de l'inhomogénéité des spectres dont nous avons parlé précédemment.



a)

b)

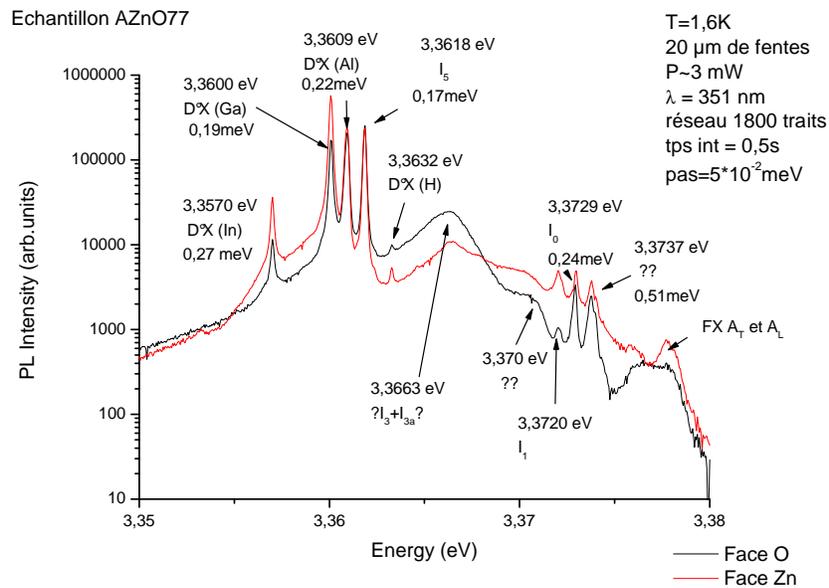


FIGURE 3.34: Comparaison des spectres de PL en fonction de la face polaire observée : a) spectres complets ; b) zoom sur les bords de bande

Pour vérifier l'absence de signature de la face en PL, nous avons réalisé des spectres en haute résolution au GEMAC, la comparaison de ces spectres est présentée sur la figure 3.34b). On peut y voir que l'on retrouve les mêmes pics excitoniques liés sur les deux faces avec des intensités différentes. Les trois différences les plus notables sont les suivantes : un pic inconnu à 3.3663 eV qui est plus large et plus intense face O, l'intensité du pic  $I_1$  qui est 5 fois moins intense face O et la  $FX_A^L$  qui est mieux résolue face Zn. Mais ceci n'est pas caractéristique de l'orientation cristalline, car par exemple sur un substrat issu de croissance hydrothermale produit par Crystec c'est en face O que la  $FX_A^L$  est le mieux résolu comme on peut le voir sur la figure 3.35. On peut donc conclure que nous n'avons pas observé de différence sur les spectres de PL imputable

à l'orientation cristalline des échantillons.

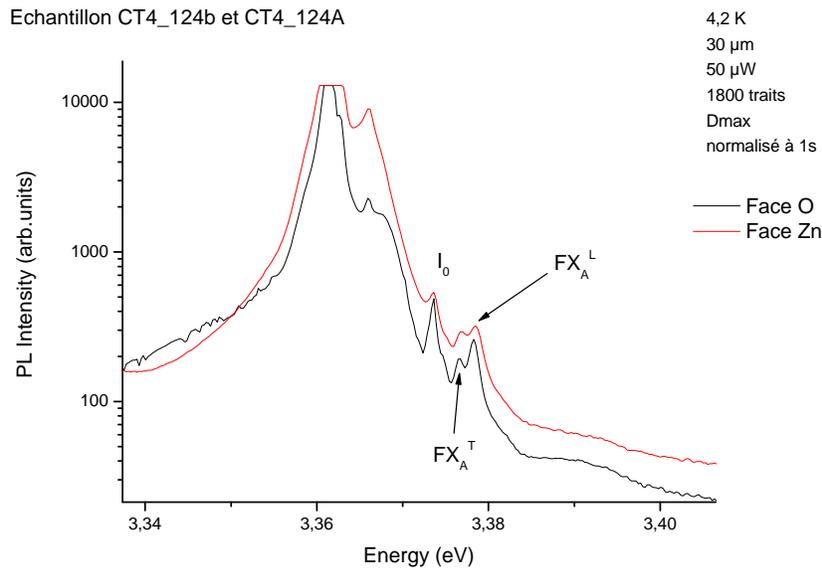


FIGURE 3.35: Comparaison des bords de bande des faces O et Zn d'un échantillon Crystec

### 3.3 La PL de couches épitaxiées de ZnO

La réalisation de couches épitaxiées de ZnO était un des objectifs du projet avec pour but final la réalisation d'hétérostructures à puits quantiques.

Nous allons voir dans cette partie l'évolution des spectres PL avec l'évolution du procédé et nous nous pencherons ensuite sur l'influence du type de substrat utilisé.

#### 3.3.1 Évolution du procédé et corrélation avec les propriétés de luminescence

Durant ces trois années, l'équipe d'épitaxieurs a travaillé à l'élaboration et l'amélioration des procédés permettant le dépôt de couches minces de ZnO sur différents substrats. La voie de dépôt qui a été choisie est l'épitaxie en phase vapeur d'organo-métallique (MOVPE), procédé qui a été décrit au chapitre 1. En partant des informations existantes dans la littérature, leur travail a permis l'élaboration de nombreuses couches qui sont aujourd'hui au niveau de l'état de l'art. La figure 3.36 nous présente deux spectres d'échantillons de ZnO homoépitaxiés réalisés à 2 ans d'intervalle, sur des substrats Crystec ayant été gravés par le procédé "M23" pendant 5 minutes, puis recuits à 1100 °C pendant 1 heure sous oxygène. Les deux échantillons ont été réalisés avec des bâtis de MOVPE différents, le bâti ayant servi à réaliser la couche de 2008 était un bâti à géométrie horizontale initialement conçu pour déposer du SiC, alors que celui qui a servi à réaliser la couche de 2010 est à géométrie verticale et a été spécialement conçu pour déposer du ZnO. Les températures de croissance sont similaires, 950 °C pour la couche réalisée en 2008 et 935 °C pour celle réalisée en 2010. Par contre, les rapports de flux IV/II sont bien distincts, 25000 pour la couche réalisée en 2008 et 6700 pour celle réalisée en 2010.

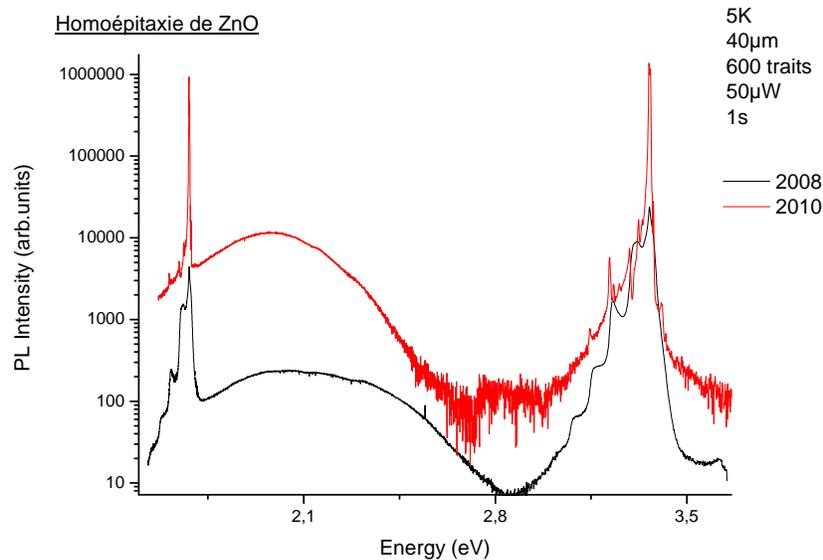


FIGURE 3.36: Comparaison des spectres PL de deux échantillons homoépitaxiés réalisés à 2 ans d'intervalle

On peut voir sur cette figure qu'entre l'échantillon réalisé en 2008 et celui réalisé en 2010, l'intensité de la luminescence a été augmentée de deux ordres de grandeur. La luminescence visible de l'échantillon le plus récent n'est constituée que de la composante centrée à 2eV alors que dans le cas de l'échantillon le plus ancien, elle comprend aussi la composante centrée à 2.3 eV dans une proportion notable. Ceci nous montre qu'au début de l'étude, les couches épitaxiées contenaient une plus grande variété de défauts profonds et probablement une stoechiométrie moins bonne que celles réalisées deux ans plus tard. N'ayant pas de données sur le spectre d'un substrat Crystec recuit pendant 3 heures sous oxygène à 1100°C, on ne peut pas évaluer si la qualité de luminescence a été améliorée avec l'épitaxie réalisée en 2010. L'intensité de la luminescence visible est comparable à celle d'un substrat Crystec non recuit, la luminescence du bord de bande par contre est d'environ un ordre de grandeur plus intense.

La figure 3.37 nous donne une vue plus précise du bord de bande de ces deux échantillons homoépitaxiés, il est à noter que par souci de clarté, les intensités ont été normalisées. On voit clairement sur le spectre de l'échantillon de 2010 que les pics excitoniques se sont fortement affinés et les pics excitoniques libres sont observables ce qui est le signe d'une amélioration du réseau cristallin. L'augmentation du nombre de pics excitoniques visibles dans le bord de bande de l'échantillon de 2010 ne provient vraisemblablement pas d'une plus grande incorporation d'impuretés, mais de l'amélioration du réseau cristallin. En effet, en améliorant le réseau cristallin et la position des impuretés à l'intérieur, la largeur à mi hauteur des pics excitoniques diminue permettant de discerner des pics invisibles autrement (on peut aussi imaginer que les impuretés qu'on voit luminescer dans l'échantillon de 2010 étaient déjà présentes dans l'échantillon de 2008 mais à des positions n'entraînant pas de transition radiative).

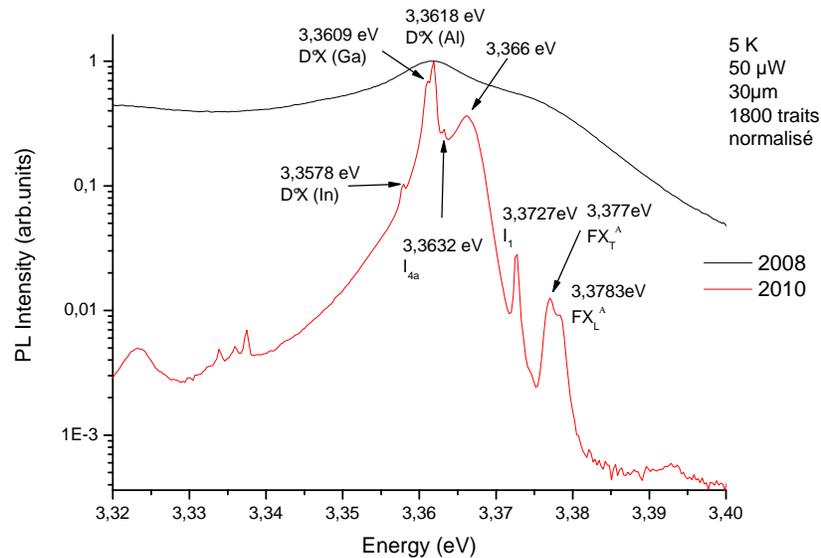


FIGURE 3.37: Luminescence du bord de bande de deux échantillons de ZnO homoépitaxiés réalisés à 2 ans d'intervalle

### 3.3.2 Variation de la luminescence en fonction du substrat d'épitaxie

En épitaxie, le substrat sur lequel est effectué la croissance est d'une grande importance pour la qualité de la couche. Par exemple, des impuretés présentes dans le substrat peuvent migrer dans la couche lors de la croissance ou bien encore une différence de paramètre de maille entre le substrat et le matériau que l'on veut déposer induit des contraintes dans la couche épitaxiée, ce qui entraîne la formation de défauts (dislocation, faute d'empilement...) dans la couche lorsque l'on dépasse une épaisseur critique. Pour la croissance de couches minces de ZnO, deux types de substrats sont principalement utilisés :

- Le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orienté  $c$ , ce matériau présente un mauvais accord de paramètre de maille (32%[1] qui est naturellement réduit à 18.4% par une rotation de  $30^\circ$ [1]), mais il présente l'avantage d'être facile à se procurer à "bas coût" des substrats de plusieurs pouces de diamètres, et sa simplicité chimique fait que la seule impureté qu'on s'attend à voir diffuser est l'aluminium.
- Le ZnO, l'accord de paramètre de maille de la couche avec le substrat est théoriquement parfait mais les substrats commercialisés sont de taille réduite (généralement 20 mm x 20 mm au maximum) pour un prix important et contiennent de nombreuses impuretés comme on a pu le voir précédemment dans ce chapitre. De plus la demande internationale en substrats de ZnO est forte par rapport à la production, ce qui fait que l'approvisionnement est parfois difficile.

Dans le cadre du projet, nous nous sommes restreints à l'étude de ces deux types de substrats pour réaliser les épitaxies. Nous allons ici comparer l'effet du substrat sur les propriétés de luminescence des couches épitaxiées. La figure 3.38 nous présente les spectres PL de deux échantillons réalisés dans des conditions similaires (haute température de croissance et fort rapport O/Zn) sur un saphir et un substrat de ZnO Crystec. Les conditions de croissance ne sont pas strictement identiques car pour une croissance sur hétérosubstrat, il faut débiter à basse température pour favoriser la croissance bidimensionnelle. Sur cette figure, on peut observer deux choses :

- la luminescence est globalement plus faible dans le cas d'une hétéroépitaxie par rapport à un homoépitaxie
- L'intensité intégrée de la luminescence visible de l'hétéroépitaxie est inférieure, d'environ un ordre de grandeur, à celle de l'homoépitaxie si on les compare à celle de leur bord de

bande respectif ( $I_{\text{visible}}/I_{\text{NBE}} \sim 30$  dans le cas d'une homoépitaxie alors que  $I_{\text{visible}}/I_{\text{NBE}} \sim 2$  dans le cas d'une hétéroépitaxie).

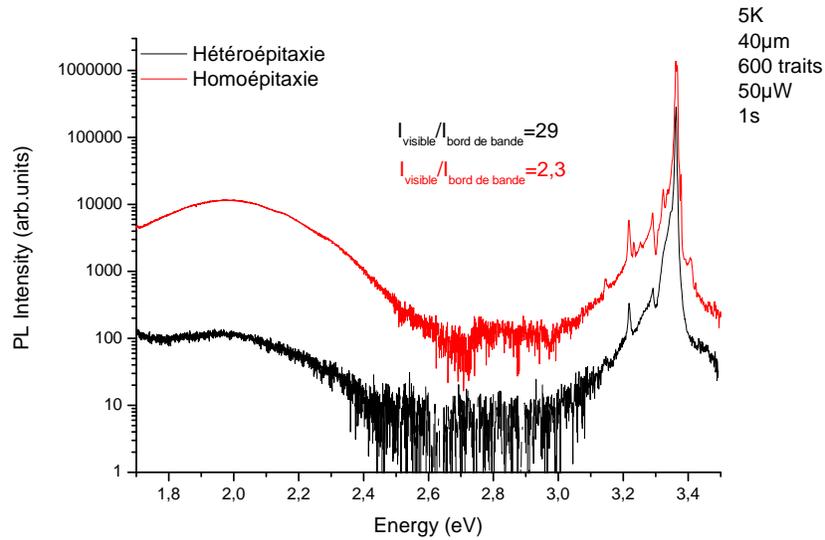


FIGURE 3.38: Comparaison des spectres de PL d'une homoépitaxie et d'une hétéroépitaxie réalisées dans des conditions similaires

La plus faible intensité de luminescence globale pour l'hétéroépitaxie était prévisible : la différence de paramètre de maille entre le saphir et le ZnO induit des contraintes dans la couche. La relaxation de ces contraintes s'accompagne de la formation de défauts qui sont potentiellement des pièges non radiatifs (par exemple la concentration en dislocations dans une hétéroépitaxie sur saphir est de quelques  $10^9 \text{cm}^{-2}$ , alors qu'elle n'est que de l'ordre de  $10^4 \text{cm}^{-2}$  pour une homoépitaxie). La figure 3.39 nous présente une image de microscopie électronique en transmission (MET) d'une hétéroépitaxie de ZnO sur saphir, on y voit clairement des dislocations traverser le matériau déposé, la densité de ces dislocations a été estimées à  $10^9 \text{cm}^{-3}$ .

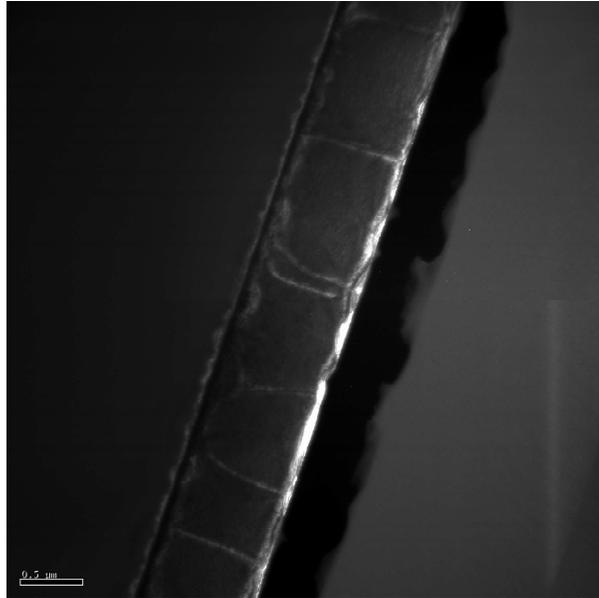


FIGURE 3.39: Image MET d'une couche de ZnO déposé sur saphir par MOCVD

Par contre la diminution de la luminescence visible relativement au bord de bande est plus surprenante. On se serait attendu à ce que les défauts présents dans la couches, en plus de former des pièges non radiatifs, forment ce qu'on appelle des défauts profonds participant à la luminescence visible. Cette diminution de l'intensité de la luminescence visible a déjà été observée par B.K. Meyer de l'université de Giessen (communication privée), il la relie à une bonne conductivité électrique des échantillons.

La figure 3.40 nous montre un agrandissement de la partie excitonique du bord de bande des deux échantillons précédents. Pour l'homoépitaxie, le spectre est relativement riche, on y trouve les  $D^{\circ}X$  que l'on observe habituellement dans le ZnO (In, Ga, Al et H) qui sont bien résolues, on peut aussi observer  $I_1$  qui est le premier état excité de la  $D^{\circ}X$  liée au gallium et les deux transitions excitoniques libres relatives à la bande de valence A. Une raie possédant une largeur à mi hauteur importante est aussi présente à 3.3652eV, comme dans le cas des échantillons CVT où on a pu observer des raies similaires, l'interprétation de cette raie est difficile.

Au contraire, le bord de bande de l'hétéroépitaxie ne contient que la  $D^{\circ}X$  liée à l'aluminium (mis à part un épaulement à plus haute énergie qui est difficilement interprétable), et cette raie possède une largeur à mi hauteur beaucoup plus importante que celle de son homologue présent dans le spectre de l'homoépitaxie.

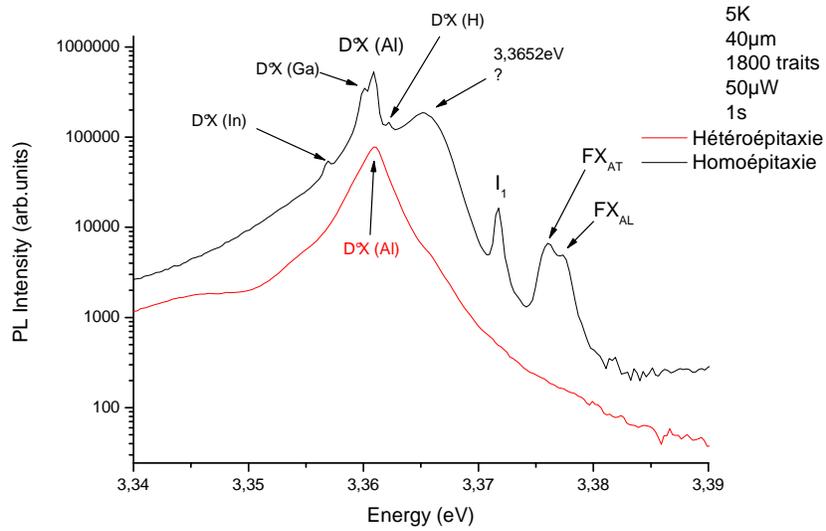


FIGURE 3.40: Zoom sur la partie excitonique de la luminescence d'un homoépitaxie et d'une hétéroépitaxie réalisées dans des conditions similaires

Le fait que le bord de bande de l'échantillon hétéroépitaxié soit dominé par la raie liée à l'aluminium est compréhensible, car une partie de l'aluminium constituant le saphir diffuse dans la couche lors de la croissance. Pour appuyer cette affirmation, la figure 3.41 nous montre la mesure SIMS d'un échantillon homoépitaxié sur substrat Crystec et celle d'un échantillon hétéroépitaxié sur saphir réalisés dans des conditions de croissance similaires. Les couches épitaxiées font respectivement 0,7µm et 1,3µm.

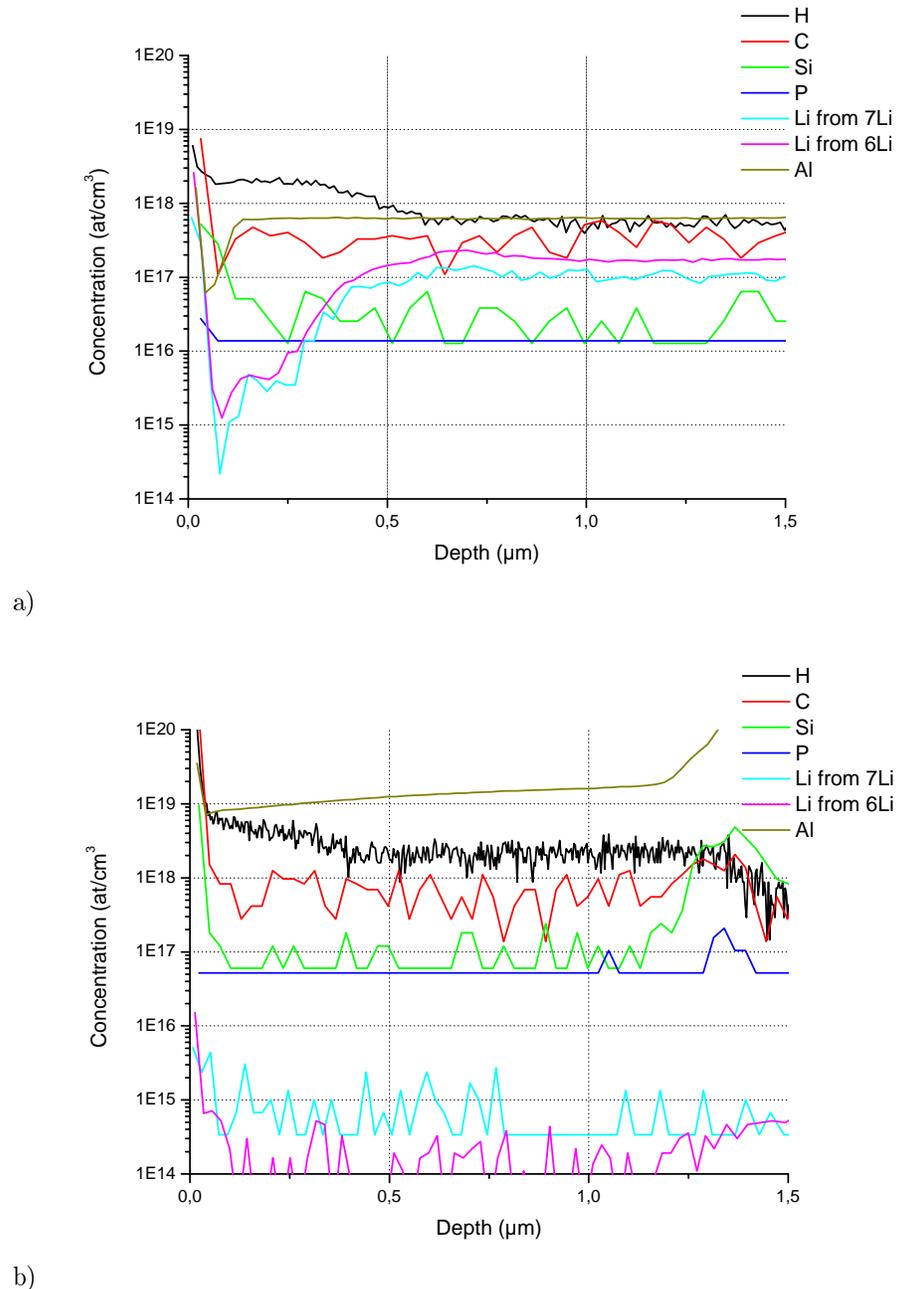


FIGURE 3.41: Mesures SIMS de couches de ZnO épitaxiées sur a) Substrat Crystec ; b) Saphir

On voit que pour l'échantillon homoépitaxié avec une préparation de surface identique à celle de l'échantillon que nous avons observé à la figure 3.12b) (gravure "M23" et traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettant la purification de la surface), la concentration en aluminium dans la couche est la même que dans le substrat et est de environ  $6 \times 10^{17}$  atomes.cm<sup>-3</sup>. Dans le cas de l'échantillon hétéroépitaxié, la concentration en aluminium dans la couche est bien supérieure à celle observée précédemment, elle est d'environ  $10^{19}$  atomes.cm<sup>-3</sup> et diminue légèrement quand on s'éloigne du substrat. Ayant utilisé les mêmes précurseurs et des conditions de croissances similaires, l'origine de cette augmentation de la quantité d'aluminium dans la couche hétéroépitaxiée doit provenir de la diffusion d'aluminium depuis le substrat. Le fait que cette concentration diminue quand on s'écarte du substrat est une preuve supplémentaire.

L'importante largeur de la D<sup>\*</sup>X liée à l'aluminium sur le spectre de l'échantillon hétéroépitaxié, ainsi que l'absence de transition excitonique libre sont des signes de perturbations du réseau cristallin, qui proviennent à la fois de la forte concentration en aluminium de la couche hétéroépitaxiée et des contraintes/défauts induits par la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche.

On peut donc dire que la croissance de ZnO sur saphir induit un dopage à l'aluminium non intentionnel.

### 3.4 La luminescence visible, notre contribution sur son origine

Comme on a pu le dire précédemment, la communauté scientifique n'est pas encore arrivée à un consensus sur l'origine de la luminescence visible dans ZnO. Nous allons détailler ici les différentes hypothèses sur les possibles origines de la luminescence visible, hypothèses tirées de nos évidences expérimentales.

Dans le cadre de l'étude du dopage dans ZnO, détaillée au chapitre 4, nous avons cherché à contrôler la concentration en défauts ponctuels ; ces défauts pouvant jouer sur la compensation électrique du matériau et donc grandement influencer sur la qualité du dopage. Le problème de l'auto-compensation sera traité plus avant dans le chapitre 4 relatif au dopage.

Nous nous sommes principalement intéressés aux lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ) et aux lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) car ce sont, d'après les calculs théoriques publiés dans la littérature [85, 80], les défauts ponctuels intrinsèques les plus probables dans ZnO.  $V_O$  correspond à un donneur profond du ZnO qui participe probablement à la compensation du matériau lorsqu'on cherche à le doper p, le problème de la compensation sera traité dans le chapitre 4 relatif au dopage p du ZnO.  $V_{Zn}$  quant à elle est un accepteur profond, et différentes études théoriques ont avancé qu'en formant des complexes avec d'autres espèces (par exemple avec de l'arsenic ou du phosphore), elle permettrait d'obtenir des accepteurs relativement peu profonds. Nous avons donc cherché, dans le cadre de nos recherches sur le dopage de type p, à créer des lacunes de zinc et d'un autre côté à réduire la concentration de lacunes d'oxygène.

#### 3.4.1 Influence des lacunes d'oxygène sur la luminescence visible du ZnO

Comme nous avons pu le voir au début de ce chapitre, la contribution des lacunes d'oxygène à la luminescence visible du ZnO n'est pas une chose bien établie. Cependant, ce défaut pouvant jouer un rôle dans la compensation du dopage de type p du ZnO, être capable d'en réduire la concentration et de reconnaître sa signature en PL sont des choses qui peuvent s'avérer utiles.

Pour tenter de réduire la quantité de lacunes d'oxygène dans le matériau, une première idée a été de réaliser des recuits sous atmosphère d'oxygène. On a pu voir au paragraphe 3.2 l'effet de recuits sous oxygène à différentes températures sur la luminescence visible de substrats issus de croissance hydrothermale (Crystec/Tokyo Denpa) et CVT. Sur la figure 3.21, on voit la composante centrée à 2.3 eV de la luminescence, présente sur le spectre du substrat Crystec non recuit, diminuer fortement dès 800 °C alors que la composante centrée à 2 eV reste quasi constante. Pour des recuits à des températures supérieures, la composante non structurée à 2.3 eV a disparu, remplacée par la luminescence structurée liée à  $Cu_{Zn}$  [73]. Pour le recuit à 900 °C, la composante à 2 eV diminue légèrement, alors qu'apparaît la luminescence liée à  $Cu_{Zn}$ . Pour le recuit à 1100 °C, l'intensité de la composante à 2 eV chute nettement ( $\sim 1$  ordre de grandeur) par rapport à celle liée à  $Cu_{Zn}$ . Si on compare l'évolution de l'intensité de la raie à 2.3 eV à celle à 2.0 eV, on obtient la figure 3.42. On y voit clairement que le rapport  $I_{2.3eV}/I_{2eV}$  commence par chuter avant de remonter pour une température de recuit supérieure à 800 °C. Cette croissance du rapport  $I_{2.3eV}/I_{2eV}$  coïncide avec l'apparition de la luminescence structurée à 2.3 eV. On peut donc imaginer une possible concurrence entre la luminescence liée à  $Cu_{Zn}$  et celle centrée à 2 eV. Qui plus est, le recuit sous atmosphère d'oxygène réduisant logiquement la concentration de lacunes d'oxygène en surface, ceci vient apporter un argument quant à l'assignation de la bande non structurée à 2.3 eV aux lacunes d'oxygène.

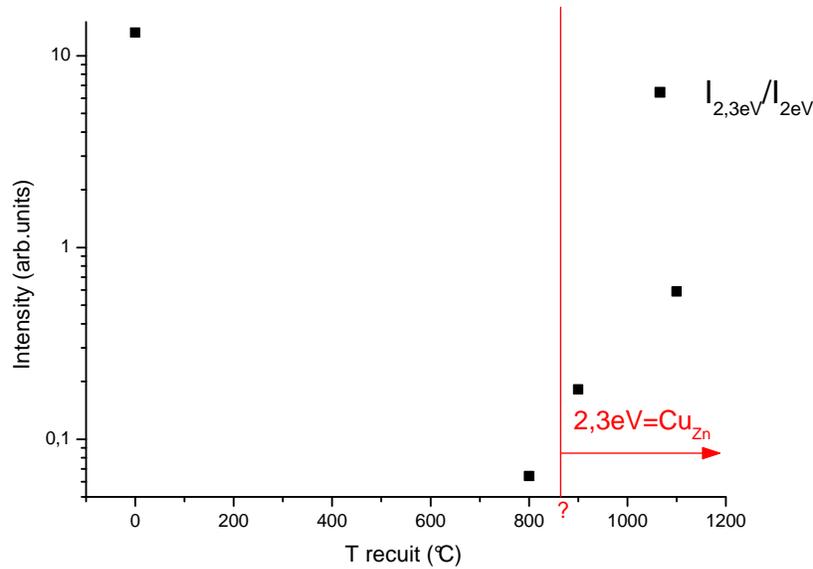


FIGURE 3.42: Évolution de l'intensité de la bande à 2.3 eV par rapport à celle à 2.0 eV avec la température de recuit

Il est à noter que selon les ajustements, cette bande à 2.3 eV peut être centrée entre 2.26 eV (quand la luminescence n'est pas structurée) et 2.35 eV (quand la luminescence est structurée et provient de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ). On peut attribuer cette variation à la forte imprécision de nos ajustements et à l'évolution de l'origine de cette bande avec la température de recuit. Nous avons fait le choix de ne décomposer la luminescence visible du ZnO qu'en deux composantes, la présence d'autres bandes moins intenses pourrait être la cause de ces variations. Nous assimilons donc la luminescence que nous observons à 2.3 eV à celle centrée à 2.4 eV que l'on trouve dans la littérature.

Une seconde idée pour réduire la quantité de lacunes d'oxygène dans le matériau est d'implanter de l'oxygène pour combler les lacunes. Un recuit sous oxygène a été réalisé post implantation dans tous les cas pour réduire le nombre de défauts non radiatifs créés par l'implantation et permettre l'observation d'une photoluminescence.

La figure 3.43 nous montre la comparaison entre deux échantillons provenant du même producteur (Crystec); l'un étant brut et l'autre implanté avec de l'oxygène et recuit à 1100 °C sous atmosphère d'oxygène pendant 15 minutes. La différence la plus notable entre ces deux spectres se situe au niveau de la bande de défauts profonds. On voit qu'après implantation d'oxygène et recuit, la bande de défauts profonds ne contient plus qu'une seule composante centrée approximativement à 2 eV, contrairement à celle du substrat brut qui comporte au moins 2 composantes dont une centrée à environ 2.3 eV. Le centrage de la bande de défauts profonds autour de 2 eV a pu être observé sur chacun des spectres des échantillons implantés oxygène et recuits. La disparition de cette composante à 2.3 eV après implantation d'oxygène et recuit sous oxygène est un argument de plus appuyant le lien entre la luminescence non structurée à 2.3 eV et les lacunes d'oxygène.

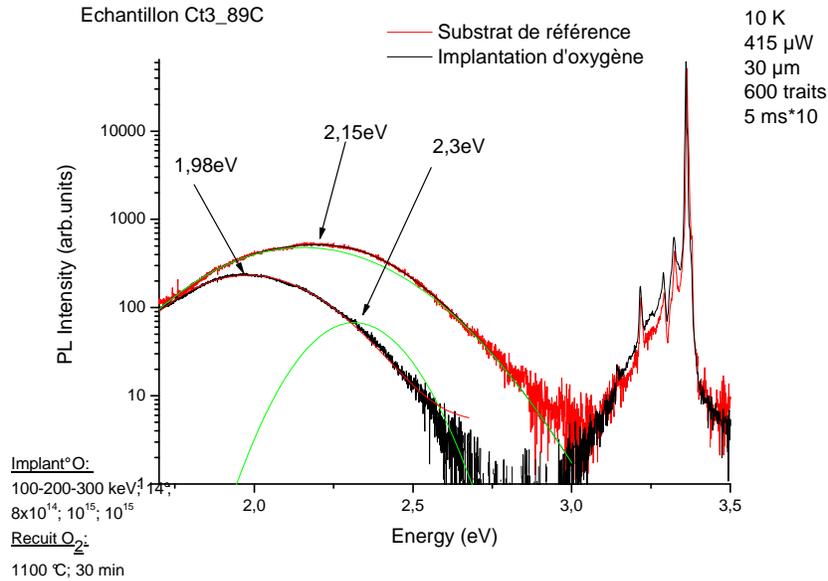


FIGURE 3.43: Effet de l'implantation d'oxygène sur le spectre PL de substrats Crystec

Nous avons pu mettre en avant au paragraphe 3.1.2 plusieurs publications allant dans le sens de l'assignation de la luminescence verte aux lacunes d'oxygène, ainsi que deux preuves indirectes issues de nos observations, la concentration en lacunes d'oxygène n'ayant pas été mesurée. Cette assignation semble donc plausible, mais des mesures permettant d'évaluer exactement la concentration de lacunes d'oxygène (RPE par exemple) et corrélées avec l'évolution de la bande verte sont nécessaires pour être catégorique.

### 3.4.2 Influence des lacunes de zinc sur la luminescence visible du ZnO

On peut tout d'abord reprendre la figure 3.43, car après l'implantation d'oxygène et le recuit, on s'attend à une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène et donc à ce que le défaut intrinsèque majoritaire soit la lacune de zinc. La présence de la composante à 2 eV sur les spectres de PL de tous les échantillons implantés avec de l'oxygène n'est pas une preuve directe de l'assignation possible de cette bande aux lacunes de zinc, mais nous donne une première indication.

La figure 3.44 nous montre une mesure SIMS réalisée sur un échantillon sur lequel nous avons déposé une couche de 250 nm de silice avant de réaliser un recuit de 30 minutes à 800 °C sous atmosphère d'oxygène. On voit nettement qu'après le recuit l'interface entre la silice et le ZnO n'est pas abrupte, du zinc ayant exodiffusé dans la silice. On peut supposer que des lacunes de zinc se sont formées dans les premiers nanomètres du substrat de ZnO. Nous avons alors comparé les spectres de PL d'échantillons ayant, ou non, subi cette exodiffusion de zinc. La figure 3.45 met en parallèle les spectres normalisés de deux échantillons de ZnO issus du même substrat Crystec sur lesquels on a effectué un dépôt de 250 nm de silice, un des deux échantillons a été recuit pendant 16 heures sous atmosphère d'oxygène à 800 °C, et d'un échantillon de ZnO Crystec recuit à 1100 °C pendant 15 minutes. La luminescence globale de l'échantillon recouvert de silice et recuit a diminué, comparativement à celle de l'échantillon non recuit, les spectres ont donc été normalisés pour faciliter l'interprétation. Cette chute de la luminescence était prévisible, l'exodiffusion du zinc dans la silice entraînant vraisemblablement la formation, entre autre, de défauts non radiatifs.

Si on compare les spectres des échantillons recouverts de silice de la figure 3.45, on voit qu'avant recuit la luminescence visible est composée de la bande à 2 eV et de celle non structurée à 2.3 eV; alors qu'après recuit elle est composée de la bande à 2 eV et de la luminescence relative à  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . De plus, le ratio de la luminescence visible sur le bord de bande a grandement augmenté après recuit comme on peut le voir dans le tableau 3.7. La luminescence visible de l'échantillon recouvert de silice et recuit ressemble à celle de l'échantillon recuit à 1100°C pendant 15 minutes. Elles se composent toutes les deux d'une composante à 2 eV et de la luminescence structurée relative à  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Dans le cas de l'échantillon recouvert de silice et recuit, le poids de la luminescence visible comparativement au bord de bande est plus important. Parallèlement à l'exodiffusion de zinc dans la silice, on a donc la montée de la luminescence à 2 eV et de celle relative à  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . L'augmentation de la luminescence relative à  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  provient de l'activation du cuivre grâce au recuit (comme on a pu le voir au paragraphe 3.2.2) et de la formation de lacunes de zinc (par exodiffusion du zinc dans la silice) ce qui crée des sites libres pour le cuivre. L'augmentation de la bande à 2 eV nous ferait l'assigner aux lacunes de zinc formées par l'exodiffusion.

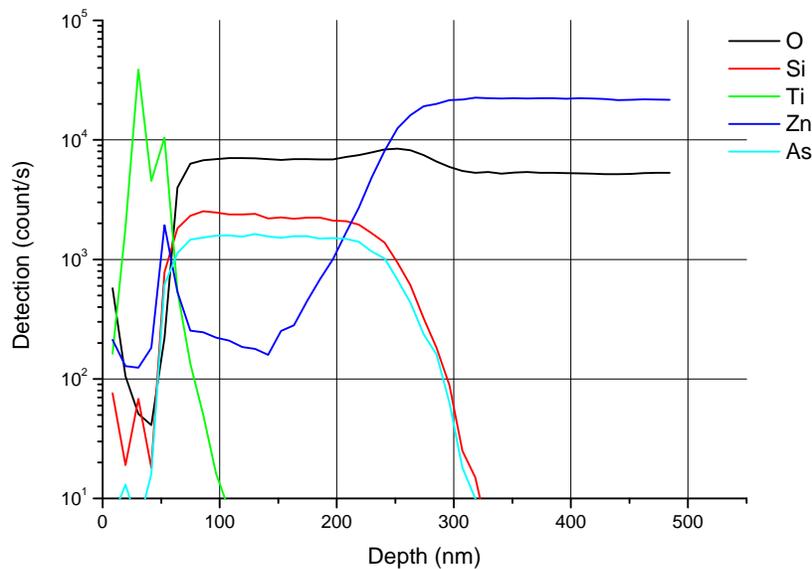


FIGURE 3.44: Spectre SIMS d'un échantillon sur lequel un dépôt de silice suivi d'un recuit à 800°C pendant 30 minutes ont été effectués, montrant la diffusion de Zinc dans la silice

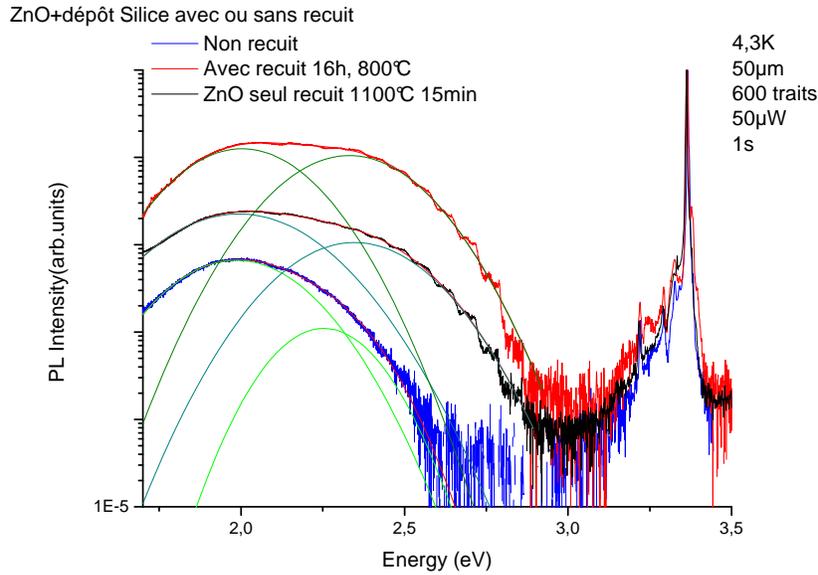


FIGURE 3.45: Spectre d'échantillons de ZnO recuit, ayant reçu une couche de silice avant recuit dans un cas et pas dans l'autre

	ZnO Crystec + SiO <sub>2</sub>	ZnO Crystec + SiO <sub>2</sub> + recuit 800°C 16h	ZnO Crystec + recuit 1100°C 15min
$I_{2\text{eV}}/I_{\text{NBE}}$	0.7	8.3	2.6
$I_{2.3\text{eV}}/I_{\text{NBE}}$	0.09	7.1	1.1
$I_{\text{Visible}}/I_{\text{NBE}}$	0.8	15.4	3.7

TABLE 3.7: Importance des différentes composantes de la luminescence visible par rapport au bord de bande en fonction des traitements

Cette observation va dans le sens des mesures de Dong et al.[84] qui attribuent la luminescence visible autour de 2 eV à la formation d'agrégats de lacunes de zinc (environ 2-3 lacunes). De plus, cela va dans le même sens que ce que nous avons pu observer lors de l'étude des recuits de substrats sous oxygène. Comme on l'a dit précédemment, pour des recuits à des températures supérieures à 900°C, on observe l'apparition de la luminescence de Cu<sub>Zn</sub> conjointement à la diminution de la luminescence centrée à 2 eV. Ce phénomène semble pointer du doigt la concurrence entre Cu<sub>Zn</sub> et l'origine de la luminescence centrée à 2 eV. Si les lacunes de zinc sont à l'origine de la luminescence centrée à 2 eV, ce phénomène de concurrence devient évident. Cette même étude (dépôt de silice et exodiffusion du zinc) menée sur des échantillons ne présentant pas la luminescence de Cu<sub>Zn</sub>, ou en augmentant le temps de recuit (pour saturer le signal de Cu<sub>Zn</sub>) devrait permettre d'arriver à une conclusion plus tranchée.

Toute fois, la PL ne permet pas de mesurer directement la concentration des défauts intrinsèques, les conclusions seront donc toujours sujettes à discussion. D'autres expériences devraient être réalisées pour arriver à des conclusions définitives, par exemple la mesure directe de la présence de défauts intrinsèques par résonance paramagnétique électronique ou par résonance magnétique détectée optiquement, comme on en trouve parfois dans la littérature.

Cette étude du lien entre la luminescence visible du ZnO et les défauts intrinsèques nous a permis d'arriver à certaines conclusions sur la qualité des échantillons de nanofils réalisés par R. Thierry dans le cadre de sa thèse au LETI.

Tout d'abord, lorsqu'on compare le spectre d'un échantillon de nanofils de ZnO avec celui d'un substrat provenant de la firme Tokyo Denpa recuit haute température, comme c'est fait sur la figure 3.46, on remarque aisément l'absence de luminescence visible dans le spectre de l'échantillon de nanofils, alors qu'elle est présente (bien que faible) dans celui du substrat issu de Tokyo Denpa. Ceci pointe donc du doigt la bonne qualité de stoechiométrie de l'échantillon de nanofils. Si on met en parallèle des mesures MET3.47 (réalisées par G. Perillat Merceroz dans le cadre de sa thèse), on voit que les nanofils de ZnO présentent une structure parfaite, sans défaut étendu. Ceci vient appuyer l'idée reçue de grande qualité du matériau dont sont faits les nanofils.

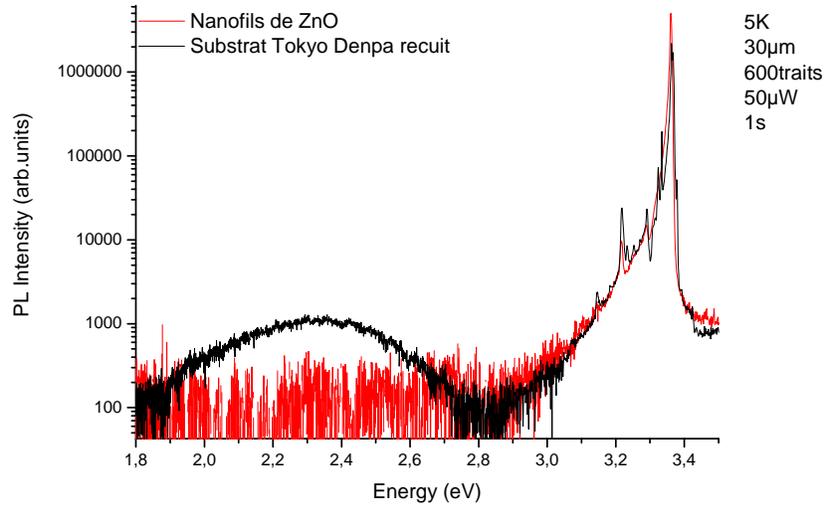


FIGURE 3.46: Comparaison entre un spectre typique de nanofils de ZnO et celui d'un substrat issu de croissance hydrothermale



FIGURE 3.47: Images MET de nanofils de ZnO

En conclusion, on peut dire que même si le lien entre une bande centrée à 2 eV et la présence

de lacunes de zinc semble avéré, des mesures mettant directement en avant la présence et la quantité de lacunes de zinc sont nécessaires pour mettre fin à la controverse. De plus, il reste beaucoup de travail à faire pour avoir une meilleure compréhension des mécanismes et de l'origine de la luminescence visible dans le ZnO, les erreurs présentes dans la littérature ne faisant qu'alimenter la controverse.

## Conclusion

Ce chapitre nous a permis de détailler ce qui compose le spectre PL typique du ZnO, à savoir :

- un bord de bande à haute énergie regroupant les nombreuses raies fines que sont les transitions excitoniques libres et liées ainsi que leurs transitions TES associées,
- à plus basse énergie une luminescence visible correspondant aux défauts profonds et qui se compose de raies larges qui se superposent.

La connaissance des raies excitoniques liées est aujourd'hui relativement avancée : les raies relatives à l'indium, au gallium, à l'aluminium et à l'hydrogène ont pu être identifiées, ainsi que leurs états excités et rotationnels. Pourtant il reste encore de nombreuses raies excitoniques dont l'origine reste à déterminer.

Pour ce qui est de la luminescence visible, on a pu voir qu'il est plus difficile d'être catégorique, la forte largeur des raies et le fait qu'elles se superposent rendant l'étude de cette luminescence difficile. La luminescence de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  (centrée autour de 2.3 eV, avec une ZPL à 2.859 eV) est une exception, sa structuration la rendant facilement discernable lorsqu'elle est présente. On a pu remarquer qu'elle était activée grâce à un recuit sous oxygène à suffisamment haute température (900 °C). Lors de nos études, nous avons observé que la luminescence visible du ZnO comporte deux composantes majoritaires non structurées, une première centrée à 2 eV et une seconde centrée à 2.3 eV. Nous avons pu avancer des hypothèses quant à leur origine respective, à savoir les lacunes de zinc pour la composante centrée à 2 eV et les lacunes d'oxygènes pour celle centrée à 2.3 eV. Ce travail mériterait d'être corrélé à des mesures directes de la concentration de défauts ponctuels (RPE, ODMR par exemple) pour valider ces hypothèses.

Nous avons pu étudier dans la suite de ce chapitre la luminescence de substrats de ZnO orientés *c*, obtenus par croissance hydrothermale de différents fournisseurs, à savoir Crystec et Tokyo Denpa. Nous avons pu mettre en évidence une évolution du spectre PL d'un substrat entre le moment où il est sorti de son emballage et quelques mois plus tard lorsqu'il est conservé sous air, s'en suit une stabilisation de la luminescence. L'origine de cette évolution reste à déterminer exactement, mais l'adsorption d'espèces en surface semble une bonne hypothèse.

Nous avons pu de plus mettre en évidence la variabilité de spectre PL observable d'un échantillon à un autre, elle correspond essentiellement à une légère variation des intensités des pics PL observés.

L'effet des recuits sous oxygène, que nous serons amenés à utiliser dans le cadre de l'étude du dopage au chapitre 4, a pu être observé en détail :

- une augmentation du signal des FX, correspondant à une amélioration de la qualité optique du matériau,
- la diminution du signal du pic excitonique lié à l'hydrogène, pointant du doigt une possible désorption de l'hydrogène en surface,
- la diminution de l'intensité de la bande centrée à 2.3 eV correspondant aux lacunes d'oxygène,
- l'apparition du signal relatif à  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  conjointement à la diminution de l'intensité de la bande centrée à 2 eV ( $V_{\text{Zn}}$  ?) pour des températures de recuit suffisamment importantes (> 800 °C)
- l'apparition de la raie Y, relative à des défauts étendus, pour des températures de recuit supérieures à 1100 °C.

L'origine exacte de la raie Y reste encore à déterminer car des tentatives d'observation directe par cathodoluminescence se sont avérées infructueuses, mais l'hypothèse d'agrégats d'oxygène interstitiel sur des défauts étendus, probablement des dislocations, semble cohérent.

Nous avons aussi cherché à savoir s'il existait une différence entre les spectres d'échantillons orientés selon des plan  $a$ ,  $m$  et  $c$ . De l'étude de trois échantillons fournis par Surfacenet, il n'est pas ressorti de tendance notable. Pour pouvoir être catégorique, il faudrait augmenter grandement le nombre d'échantillons observés.

Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des substrats CVT produits au LETI. Nous avons pu voir une nette amélioration des qualités de luminescence avec l'amélioration du procédé de croissance. Cependant, la PL ne peut pas se substituer à la diffraction X, car comme nous avons pu le voir, le lien direct entre la qualité cristalline et la luminescence n'est pas faisable du fait de la petitesse de la zone sondée lors d'une mesure PL. Des mesures de PL intégrées sur l'ensemble d'un échantillon devraient permettre d'être plus critique.

Nous avons pu mettre en évidence un impact des recuits sous oxygène sur les échantillons CVT similaire à celui observé sur les échantillons issus de croissance hydrothermale.

L'observation de différents échantillons selon qu'ils étaient orientés face O ou face Zn n'a pas permis d'observer de différences importantes bien qu'on puisse en trouver dans la littérature.

Nous avons enfin étudié la luminescence de couches de ZnO épitaxiées par MOCVD. L'amélioration de la qualité de luminescence avec l'amélioration du procédé de dépôt a été clairement mise en évidence.

Nous avons aussi pu comparer la luminescence d'échantillons homoépitaxiés et d'échantillons hétéroépitaxiés sur saphir, pour essayer de déterminer l'importance du substrat d'épitaxie sur la luminescence de la couche. Nous avons pu voir qu'une hétéroépitaxie sur saphir induit des contraintes génératrices de défauts potentiellement non radiatifs. De plus, il y a une diffusion d'aluminium dans la couche hétéroépitaxiée. Tout ceci explique une luminescence des couches hétéroépitaxiées plus faible que celles homoépitaxiées et dominée par la raie excitonique liée à l'aluminium. Nous avons pu remarquer par contre, que la bande de défauts profonds était moins intense dans le cas d'une hétéroépitaxie sur saphir. L'origine de cet effet est encore à l'étude au laboratoire.

Maintenant que nous avons une meilleure connaissance de la luminescence du ZnO, nous allons pouvoir nous intéresser au coeur du problème, c'est-à-dire le dopage.

## Chapitre 4

# Le dopage p du ZnO : le défi

### Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents les propriétés générales du ZnO et plus particulièrement ses propriétés de luminescence ainsi que la théorie sur la luminescence des matériaux semi-conducteurs. Nous avons vu quel était le spectre typique du ZnO et quelles informations on peut en extraire, que ce soit sur ses qualités cristallines, sur la présence de défauts natifs ou d'impuretés au sein de ce matériau. Nous avons ainsi pu comparer les différentes méthodes d'élaboration en fonction des impuretés qu'elles induisent.

Nous allons désormais nous intéresser au dopage du ZnO et plus particulièrement à son dopage de type p qui reste aujourd'hui encore un des verrous technologiques pour son utilisation industrielle. Le ZnO présentant naturellement une conduction de type n, il est nécessaire de la comprendre et de la maîtriser pour éviter les phénomènes de compensation lors de nos essais de dopage p. Dans ce chapitre, nous chercherons donc tout d'abord à comprendre l'origine et l'importance de la compensation, pour pouvoir ensuite essayer de la réduire. Dans un second temps, nous étudierons les voies possibles de dopage p envisagées dans la littérature, pour nous concentrer sur celle que nous avons choisie, à savoir le dopage par implantation ionique d'azote.

### 4.1 Problème de compensation et dopage intrinsèque

Comme on a pu le dire précédemment, le ZnO présente naturellement une conductivité de type n. Pour notre part, des mesures Hall effectuées sur des échantillons commerciaux bruts produits par la firme Crystec ont permis de mettre en évidence une concentration de porteurs résiduels de type n de  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  à 300K. Après recuit à  $1300^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  pendant 15 minutes, cette concentration passe à  $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  du fait de l'activation de porteurs par le recuit.

L'origine de ce dopage résiduel n'est pas encore parfaitement connue. On trouve généralement deux hypothèses pour expliquer cette conduction de type n, il y a tout d'abord la présence d'impuretés dopantes provenant soit des espèces utilisées pour la croissance du matériau ; soit de l'atmosphère dans laquelle le matériau est conservé. Le problème de conservation des échantillons en fonction de l'atmosphère et les moyens de s'en prémunir ont été traités au chapitre 3. La seconde hypothèse retenue pour expliquer la conduction de type n est l'écart à la stoechiométrie et les défauts ponctuels intrinsèques qui en découlent. Certains parmi eux sont de type donneur ( $V_{\text{O}}$ ,  $\text{Zn}_i$  et  $\text{Zn}_{\text{O}}$ ) mais leur participation à la conduction de type n est mise en doute, que ce soit du fait de la profondeur dans la bande interdite des niveaux qu'ils créent, ou bien du fait de leur trop grande énergie de formation qui implique une faible concentration de ce type de site[80]. Pour obtenir ces valeurs de manière théorique, on se base sur l'évaluation thermodynamique de l'énergie de formation de ces défauts. Par exemple, l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène chargée  $q$  fois est donnée par[80] :

$$E^f(V_{\text{O}}^q) = E_{\text{tot}}(V_{\text{O}}^q) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO}) + \mu_{\text{O}} + q(E_{\text{F}} + E_{\text{v}})$$

Avec  $E_{\text{tot}}(V_{\text{O}}^q)$  l'énergie totale de la super cellule contenant une lacune d'oxygène chargée  $q$  fois,  $E_{\text{tot}}(\text{ZnO})$  l'énergie totale d'un cristal parfait de ZnO dans la même super cellule et  $\mu_{\text{O}}$

le potentiel chimique de l'oxygène. On peut écrire cette équation pour chaque type de défauts natifs en remplaçant quand c'est nécessaire O par Zn. Le potentiel chimique de l'oxygène et du zinc suit l'équation :

$$\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} = \Delta H_f(\text{ZnO})$$

Avec  $\Delta H_f(\text{ZnO})$  l'enthalpie de formation du ZnO.

On peut alors tracer le diagramme d'énergie de formation des différents défauts natifs dans ZnO, la figure 4.1 nous présente les résultats obtenus par Janotti et al.[80].

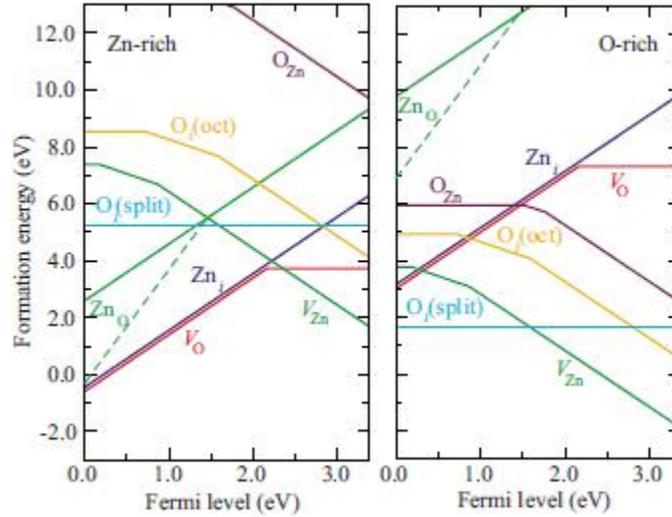


FIGURE 4.1: Énergies de formation en fonction du niveau de Fermi pour les défauts ponctuels natifs du ZnO[80]

De ce graphique, on peut facilement extraire l'énergie de formation d'un défaut en fonction des conditions de stoechiométrie et de la valeur du niveau de Fermi. De plus, ce graphique nous permet de savoir dans quelles conditions un défaut est ionisé, s'il est donneur ou accepteur et quelle est son énergie d'ionisation. Un défaut est ionisé (et donc actif) lorsque la pente de son énergie de formation est non nulle, le point d'inflexion de cette courbe nous donne son énergie d'ionisation et une pente positive (respectivement négative) est le signe d'un défaut de type donneur (respectivement accepteur)

De l'énergie de formation d'un défaut, on peut obtenir sa concentration théorique à l'équilibre thermodynamique

$$c = N_{\text{sites}} \exp(-E_f/k_B T)$$

Il faut toutefois prendre ces calculs théoriques comme une simple indication relative. Par exemple la technique de calcul utilisant l'approximation locale de densité (notée LDA dans la littérature) donne une valeur de 0.8 eV pour l'énergie de bande interdite du ZnO, alors que la valeur expérimentale est de 3.437 eV.

Même si ces défauts ne participent pas à la conduction de type n, ils peuvent jouer un rôle important dans la difficulté d'obtenir un dopage de type p correct dans ZnO en compensant les accepteurs introduits lors des processus de dopage.

Dans cette première partie, nous allons tout d'abord passer en revue les différents candidats envisageables pour cette conduction résiduelle de type n. Nous prendrons ensuite le temps de comprendre le mécanisme de compensation en nous penchant en particulier sur le cas des lacunes d'oxygène.

### 4.1.1 Les défauts intrinsèques et natifs de type donneur

#### Les lacunes d'oxygène

La lacune d'oxygène ( $V_O$ ) est un des défauts ponctuels intrinsèques les plus courants dans le ZnO[80]. On la trouve sous deux formes stables à l'équilibre thermodynamique,  $V_O^0$  et  $V_O^{2+}$  qui forment des niveaux donneurs dans la bande interdite respectivement à 0.18 eV et 0.87 eV de la bande de valence. Toute fois, il s'agit de niveaux profonds qui ne devraient donc pas participer à la conduction de type n [1] contrairement à ce qu'on peut trouver régulièrement dans la littérature. On s'attend par contre à ce que les lacunes d'oxygène participent à l'auto-compensation du matériau lorsqu'on va chercher à le doper de type p, sujet qu'on traitera dans la suite de ce chapitre.

#### Le zinc interstitiel

Il existe deux sites possibles pour le zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) dans ZnO, un site octaédrique et un site tétraédrique. Mais, en s'intéressant à des considérations de taille, on s'attend à ce que seul le site octaédrique soit stable[19]. En effet, dans le cas du site tétraédrique la distance entre l'atome de zinc et son plus proche voisin est de  $\sim 0.8 d_0$  (avec  $d_0$  la longueur de la liaison Zn-O selon l'axe  $c$ ); alors que dans le cas du site octaédrique cette longueur vaut  $\sim 1.07 d_0$ . De plus, il a été montré que  $Zn_i$  en site octaédrique est stable et qu'en site tétraédrique il se situe à 0.9 eV au dessus et relaxe spontanément vers un site octaédrique[80, 86].

Comme on peut le voir sur la figure 4.1 le zinc interstitiel est un défaut ayant une énergie de formation importante surtout lorsque le niveau de Fermi est proche du minimum de la bande de conduction, on s'attend donc à avoir une faible concentration en  $Zn_i$  dans un matériau de type n. Pourtant, le fait que seul  $Zn_i^{2+}$  soit stable en fait un donneur peu profond avec une énergie d'ionisation de  $30 \pm 5$  meV [87]. Il pourra donc participer à la conduction de type n, bien que au vu de son énergie de formation, il ne puisse l'expliquer à lui seul.

Il est à noter de plus que  $Zn_i$  possède une énergie d'activation de diffusion faible, 0.57 eV d'après Janotti et al.[80], ce qui le rend mobile à partir de 220 K et fait qu'on a de grande chance de le trouver sous forme de complexe avec d'autres défauts ou impuretés.

#### Le zinc en site oxygène

Le zinc en site oxygène ( $Zn_O$ ) est stable sous sa forme doublement ionisée dans ZnO; mais l'énergie de formation de ce défaut est parmi les plus importantes de celles des défauts ponctuels intrinsèques. Elle est donnée supérieure à 6 eV quelques soient les conditions de croissance pour un matériau de type n[80]. On peut donc dire, en première approximation, que  $Zn_O$  ne participe pas à la conduction de type n dans ZnO.

### 4.1.2 Le dopage non intentionnel : le résiduel extrinsèque

#### Les impuretés du groupe III : Al, Ga et In

Les impuretés du groupe III en substitution d'un atome de zinc peuvent produire une conduction de type n. Dans certains cas, une forte conductivité peut être atteinte non intentionnellement, avec une concentration d'électrons jusqu'à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [88]. Les trois impuretés du groupe III qu'on retrouve le plus souvent sont l'aluminium (Al), le gallium (Ga) et l'indium (In). Ces impuretés peuvent avoir différentes origines :

- soit elles proviennent des substrats sur lesquels sont faits les croissances de ZnO. Par exemple, Al peut diffuser du substrat de saphir dans la couche que l'on fait croître par dessus. De même si un substrat de GaN est utilisé du Ga peut diffuser lors de la croissance.
- soit elles sont présentes dans les précurseurs utilisés pour les croissances.

Ces trois espèces forment des sites donneurs sur lesquels des excitons peuvent se lier; cela donne lieu aux raies PL  $I_6$ ,  $I_8$  et  $I_9$  qui correspondent respectivement aux  $D^{\circ}X(\text{Al})$ ,  $D^{\circ}X(\text{Ga})$  et  $D^{\circ}X(\text{In})$ . Comme on a pu le voir au chapitre 2, l'énergie de localisation de l'exciton sur un défaut permet d'extraire l'énergie d'ionisation du défaut. Meyer et al.[52] donnent pour ces donneurs

des énergies d'ionisation de 53.0 meV, 53.7 meV et 55.8 meV, respectivement pour Al, Ga et In. Ces énergies correspondent à des niveaux peu profonds dans la bande interdite; ces impuretés participent donc vraisemblablement à la conduction de type n.

### L'hydrogène dans ZnO

Dans l'essentiel des matériaux semi-conducteurs connus, l'hydrogène en site interstitiel ( $H_i$ ) agit comme une impureté de type amphotère; c'est-à-dire qu'elle se comporte comme un donneur ( $H^+$ ) dans les matériaux de type p et comme un accepteur ( $H^-$ ) dans les matériaux de type n; participant alors à la compensation du matériau et pas à la conduction[89].

Dans le cas du ZnO, l'hydrogène ne se trouve que sous la forme positivement chargée  $H^+$ , agissant donc comme donneur. Un niveau donneur lié à l'hydrogène est bien connu car les excitons peuvent s'y lier et donne lieu à la raie PL  $I_4$ . L'énergie d'ionisation de ce niveau donneur est de 46.1 meV[7], ce qui en fait un niveau peu profond participant à la conduction de type n. De plus, Van de Walle [89] avance que dans un ZnO de type n, l'hydrogène peut se lier aux lacunes d'oxygène pour former un complexe donneur peu profond.

La présence d'hydrogène, même si elle est difficile à mesurer directement (par exemple, une mesure SIMS ne permet pas de mettre en évidence la présence d'hydrogène), est très probable dans le ZnO. En effet, on retrouve de l'hydrogène dans presque toute les techniques de croissance, que ce soit par voie hydrothermale, MOCVD ou bien croissance en phase vapeur. De plus l'hydrogène peut potentiellement pénétrer dans le ZnO après croissance, s'il se trouve en présence d'eau, par adsorption dissociative. On peut donc supposer que l'hydrogène est une des causes majeures de la conductivité de type n observée dans le ZnO.

#### 4.1.3 Le problème de la compensation

Le dopage de matériau semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique présente des limites bien définies; celles ci peuvent être reliées à la faible solubilité des espèces dopantes, mais aussi au problème d'auto-compensation dans le matériau.

Le concept d'auto-compensation à été étudié par Mandel et al.[90, 91]; et ils en ont présenté un modèle relativement simple. Il est à noter que dans ces articles, Mandel et al. ne s'intéressent qu'à l'effet des lacunes sur le phénomène d'auto-compensation; mais un parallèle avec les défauts de type interstitiel peut être fait.

L'idée de base est la formation de défauts intrinsèques électriquement actifs qui vont générer des porteurs compensant le dopage intentionnel. Ils détaillent deux processus en compétition dans le phénomène de compensation :

- Tout d'abord, la formation de défauts intrinsèques permettant la compensation. Ces sites ont besoin d'une certaine quantité d'énergie pour se former. Cette énergie de formation peut être reliée à l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  du matériau, qui correspond à la moitié de la variation d'enthalpie standard de la réaction  $MX_{solide} \rightarrow M_{gaz} + X_{gaz}$  (dans le cas du ZnO,  $M=Zn$ ,  $X=O$ ).
- Et l'augmentation de l'énergie du cristal lors du piégeage de porteurs libres sur des défauts. Cette énergie peut être corrélée avec l'énergie de bande interdite.

Pour des défauts ionisés une seule fois, un ratio  $E_g/E_{coh} > 1$  impliquant une augmentation de l'énergie, indique un niveau de compensation possiblement notable. Alors qu'une valeur de ce ratio inférieure à 0.5, pencherai pour une compensation faible.

Les matériaux II/VI (par exemple ZnO) occupent une place intermédiaire car le ratio  $E_g/E_{coh} \approx 1$ . On s'attend à une compensation partielle du matériau, mais la compensation provenant uniquement des défauts simplement ionisés ne suffit pas à la représenter. Dans ce cas là, une forte compensation peut provenir de l'action conjointe de défauts deux fois ionisés. Dans les matériaux II/VI, il s'agit généralement de lacunes soit liées à des sites cationiques, formant ainsi des accepteurs (si on voit la liaison chimique comme une liaison ionique, l'absence du cation entraîne un manque d'électrons dans l'entourage de l'anion); soit à des sites anioniques, formant alors des donneurs. Encore une fois, le modèle développé par Mandel et al. ne prend en compte que des lacunes, mais la même chose avec des défauts interstitiels est envisageable.

En axant leur étude sur les défauts de type centre F, correspondant à une lacune d'ion négatif liée à un électron excédentaire, Mandel et al. ont pu montrer l'importance de la taille de la cavité lacunaire ainsi que celle du rapport  $r_M/r_X$  (dans le cas de ZnO,  $r_{Zn}/r_O$ ) sur les propriétés électriques. Une cavité de taille réduite aura une énergie de seconde ionisation faible et de fait une forte tendance à compenser le matériau. Indépendamment, la présence de premiers voisins avec un rayon de Bohr important entourant un cavité peut aussi entraîner une énergie de seconde ionisation faible du fait de leur forte polarisabilité. Ainsi Mandel et al. sont arrivés à une loi semi-empirique reliant le rapport de rayon de Bohr des espèces et le type de conductivité intrinsèque du matériau. Un rapport largement supérieur à 1.15 décrira un matériau où la conduction de type n est accessible, alors qu'un rapport inférieur à 1.06 correspond à une conduction de type p. Pour ZnO, ce rapport vaut 1.98, ce qui prévoit une forte compensation d'une conduction de type p par les lacunes d'oxygène simplement et doublement ionisées.

Ce modèle prenant en compte les lacunes doublement ionisées est intéressant dans le cas des lacunes d'oxygène dans ZnO. L'étude théorique faite par Janotti et al. sur les défauts natifs dans ZnO a montré que les lacunes d'oxygène simplement ionisées sont thermodynamiquement instables contrairement à celles neutres et doublement ionisées. La prise en compte des lacunes simplement ionisées n'aurait donc pas été suffisante dans le cas de ZnO.

#### 4.1.4 Une solution possible contre l'auto-compensation : l'implantation d'oxygène

L'auto-compensation par les lacunes d'oxygène étant un problème bien identifié, nous avons cherché des solutions pour y remédier. Le recuit sous oxygène des échantillons est une voie qui a été prise dès le début du projet. Cependant, les mesures d'effet Hall réalisées sur des substrats non recuits et recuits sous oxygène montrent que l'on passe d'une conduction de type n dominée par une énergie d'activation d'environ 300 meV à une conduction de type n dominée par une énergie d'activation d'environ 30 meV. Il semble donc que le recuit sous oxygène, plutôt que de combler les lacunes d'oxygène, active une partie des impuretés donneuses présentes dans le matériau. L'étude Hall de substrats recuits a montré une saturation de cet effet d'activation pour des températures supérieures à 1200 °C. Au vu de ces résultats, nous avons été amenés à chercher une autre méthode permettant de réduire la concentration de lacunes d'oxygène et qui permettrait de traiter les échantillons plus en profondeur. Nous avons donc pensé à l'implantation ionique d'oxygène, ceci nous permettant d'introduire la quantité souhaitée d'oxygène à l'endroit voulu dans notre matériau.

Pour bien comprendre l'influence de l'introduction d'oxygène dans le cadre du dopage p, nous avons cherché à voir l'effet de l'implantation d'oxygène dans du ZnO avant de l'utiliser parallèlement avec un autre dopant.

#### L'implantation d'oxygène

Connaissant le problème d'auto-compensation prévisible du ZnO, nous avons cherché une méthode nous permettant de couper court à ce problème et ainsi de faciliter le dopage p du matériau. La lacune d'oxygène est le défaut ponctuel intrinsèque le plus probable dans du ZnO de type p, car elle possède la plus petite énergie de formation[86]. Nous avons donc pensé réduire la concentration en lacunes d'oxygène en introduisant de l'oxygène hors équilibre i.e. par implantation ionique.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés uniquement à l'effet de l'implantation d'oxygène sur le spectre de PL du ZnO. Pour faciliter l'interprétation des mesures, nous avons choisi de réaliser plusieurs implantations d'oxygène à des énergies choisies pour obtenir un profil d'implantation plat et donc une concentration d'oxygène introduit constante dans la zone que nous allons étudier. Du fait du profil d'implantation, la proche surface est moins riche en oxygène implanté que le reste de la zone traitée, nous avons donc choisi de graver les premiers nanomètres de nos échantillons pour atteindre la zone où la concentration d'oxygène implanté est constante. Au vu des résultats sur l'évolution temporelle des propriétés électriques des substrats de ZnO en fonction de différents traitements de surface, que nous avons détaillée au chapitre 3, nous avons

systématiquement réalisé un plasma d’ozone après gravure “M23” pour stabiliser la surface de nos échantillons.

Ainsi la zone sondée en PL est théoriquement uniforme et les spectres de PL obtenus représentent la zone implantée sans phénomène d’écrantage (p. ex. par la proche surface dont la quantité d’espèce implantée est grandement différente de celle du milieu de la zone implantée) et autres signaux parasites.

Du fait de la nécessité d’effectuer un recuit de guérison pour corriger les défauts induits par l’implantation, nous avons tout d’abord étudié l’effet de la température de recuit sur nos échantillons implantés. La figure 4.2 nous présente cela.

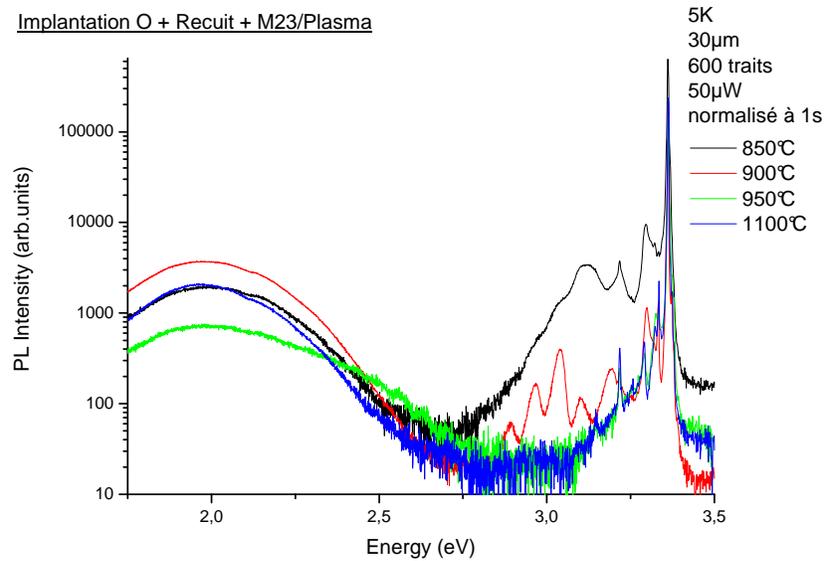


FIGURE 4.2: Comparaison des spectres PL d’échantillons de ZnO implantés avec de l’oxygène et recuits à différentes températures

On peut voir qu’il y a une température critique à partir de laquelle l’effet de l’implantation sur le spectre de PL n’est plus visible. Elle est de 950 °C dans le cas de l’implantation d’oxygène. Le spectre de l’échantillon recuit à 900 °C est celui où l’émission provenant de l’implantation est la plus marquée et la mieux définie. Le signal est pourtant moins intense que pour un recuit à 850 °C, mais ceci provient probablement d’un artefact lié aux conditions de mesure.

La figure 4.3 fait un zoom sur la partie haute énergie du spectre de l’échantillon recuit à 900 °C, on y voit un bord de bande classique dominé par la D<sup>o</sup>X liée à l’aluminium. Il est à noter qu’on observe la raie Y, et cela pour presque tous les échantillons implantés avec de l’oxygène, ce qui nous fait penser à un lien entre la forte concentration d’oxygène et cette raie. Par contre, on voit apparaître 4 nouvelles raies à 3.298 eV, 3.193 eV, 3.102 eV et 3.041 eV, cette dernière est suivie de 3 raies séparées de 72 meV. La raie à 3.298 eV se situe approximativement là où on attendrait la première réplique phonon des D<sup>o</sup>X que l’on observe. Une étude sur les raies présentes dans cette gamme d’énergie sera menée en détail dans la partie consacrée à la co-implantation d’oxygène et d’azote (paragraphe 4.2.3). Pour ce qui est des raies à 3.193 eV et 3.102 eV, leurs faibles intensités (relativement au reste du spectre) fait que lorsque l’on augmente la puissance d’excitation, elles sont complètement masquées par le reste du spectre. On peut supposer qu’elles ont saturé. De ce fait, leur nature n’a pas pu être identifiée. Pour ce qui est de la raie à 3.041 eV, lorsque la puissance d’excitation est augmentée, on observe un décalage vers le bleu et les trois raies qui suivent se décalent de la même façon. On a donc identifié cette émission à 3.041 eV comme étant une DAP suivie de répliques phonons. Il est à noter que

lorsque la puissance d'excitation est augmentée, une raie à 3.315 eV est observable. On reparlera de cette raie en même temps que de la raie à 3.298 eV dans le paragraphe 4.2.3.

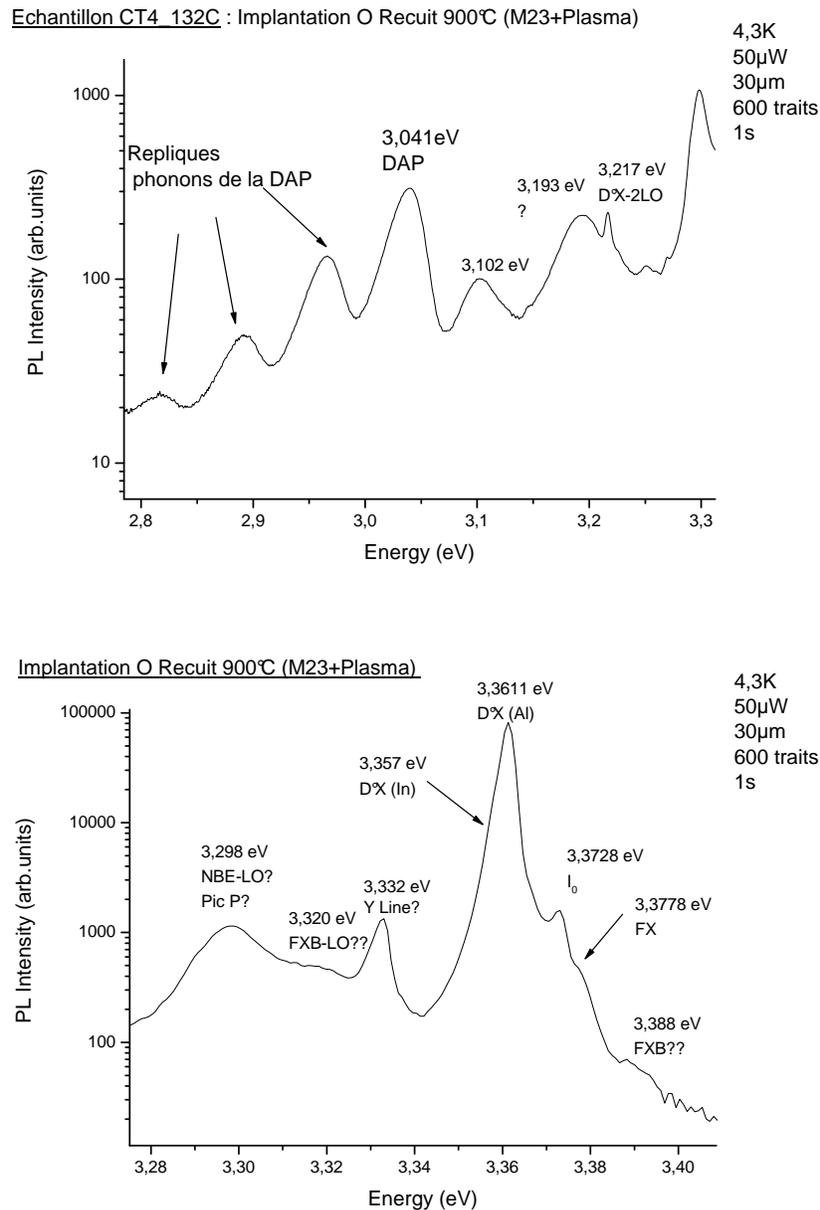


FIGURE 4.3: Zoom sur la partie haute énergie du spectre d'une implantation d'oxygène recuit 900 °C

En observant l'émission des niveaux profonds sur les différentes implantations d'oxygène, on peut remarquer deux choses :

- La présence systématique d'une composante centrée à  $\sim 2$  eV, qui domine régulièrement cette partie de la luminescence.
- La présence plus rare d'une bande large et structurée centrée à  $\sim 2.4$  eV comme sur la figure 4.4 et qui débute à 2.85 eV. Comme on a pu le voir au paragraphe 3.1.2, cette luminescence structurée est liée à  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ [73]. Le fait que cette luminescence provienne d'impuretés dans notre matériau est cohérent avec le fait qu'elle ne soit pas observable

sur tous les échantillons (voire ne soit pas observable d'un point à un autre d'un même échantillon). Comme on a pu le dire précédemment, la PL permet de mesurer des concentrations d'impuretés très faibles. Ainsi une faible variation de la concentration d'impuretés peut être observable. La présence ou non de cette bande structurée sur des échantillons ayant subi les mêmes traitements, nous indique que la concentration de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  provenant du substrat varie d'un échantillon à un autre.

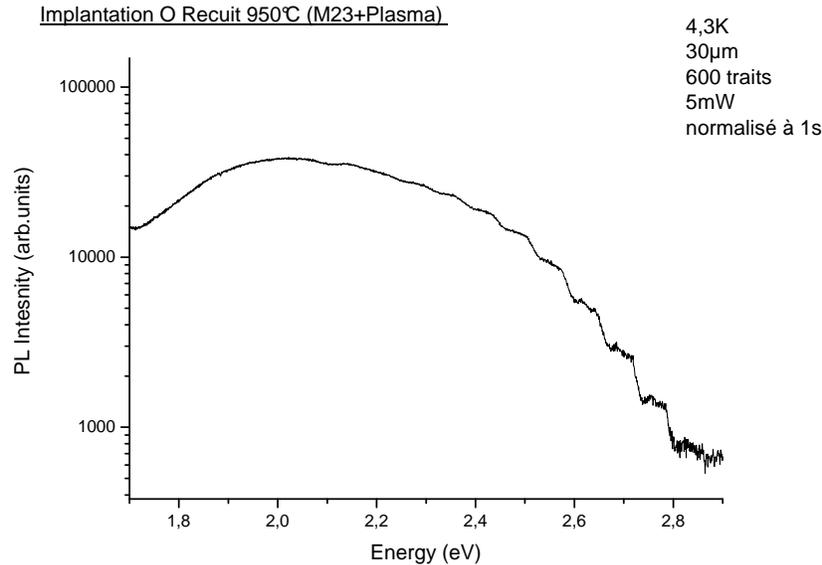


FIGURE 4.4: Structuration peu fréquente de la bande de défauts profonds

La figure 4.5 compare le spectre d'un échantillon implanté d'oxygène et d'un substrat brut. Comme on peut le voir, l'émission des niveaux profonds diffère nettement. Si on choisit de déconvoluer cette bande en deux composantes (approximation discutable au vu du nombre de bandes observées dans la littérature), la première est centrée autour de 2 eV et la seconde autour de 2.3 eV. Avec l'implantation d'oxygène, la composante astructuree à 2.3 eV diminue grandement par rapport à celle observée dans le substrat brut. Ceci est un indice qui pourrait nous permettre de relier la luminescence à 2.3 eV aux lacunes d'oxygènes. Plus de mesures sont nécessaires pour pouvoir affirmer cela (par exemple des mesures de RPE ou ODMR), une discussion plus détaillée sur l'origine de la luminescence visible dans le ZnO est donnée au paragraphe 3.4.

De l'étude des échantillons implantés oxygène on peut retenir :

- La présence quasi systématique de la raie Y.
- l'apparition d'une transition DAP à 3.041 eV.
- l'apparition de deux raies non identifiées à 3.193 eV et 3.102 eV.
- L'apparition d'une raie à 3.298 eV (et à plus forte puissance d'une à 3.315 eV) dont nous reparlerons ultérieurement.
- La réduction de la luminescence visible centrée à 2.3 eV, ce qui tendrait à attribuer cette luminescence aux lacunes d'oxygène et à dire que notre matériau implanté est plus résistif que le matériau brut.

## 4.2 Le dopage de type p

Du fait de l'effort mené par les différents centres de recherche sur le ZnO, la croissance, que ce soit de cristaux ou de couches minces, ainsi que les alliages, sont plutôt bien maîtrisés

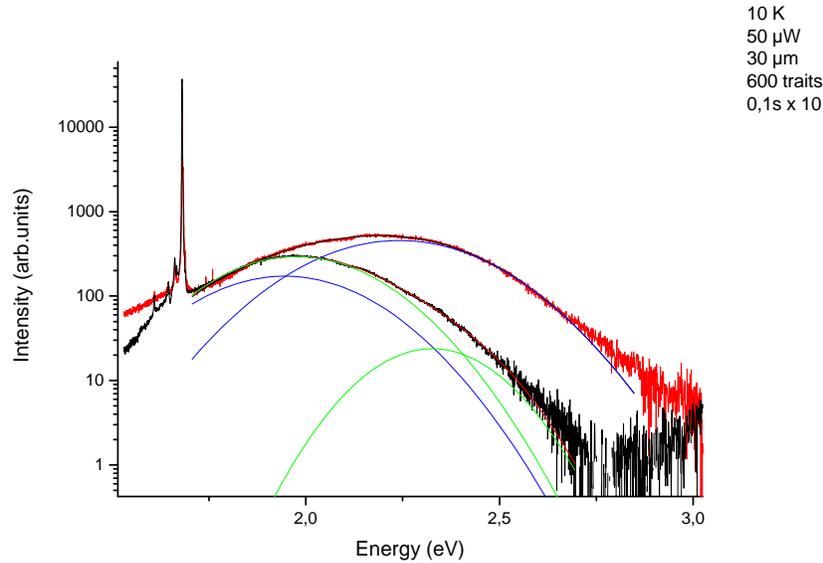


FIGURE 4.5: Comparaison des spectres de PL d'un substrat brut et d'un substrat implanté avec de l'oxygène

aujourd'hui. Avec une conduction de type n correcte accessible sans effort de dopage, ce qui explique que les LED à base de ZnO ne pullulent pas, est la difficulté d'obtention d'une conduction de type p suffisante. Le dopage de type p reste le verrou le plus important dans l'optique de réalisation de dispositifs à base de ZnO.

Un des problèmes majeurs quant à l'obtention d'un dopage dans un matériau provient de la compensation de ce dopage par les défauts intrinsèques. Car, si on peut espérer réussir à réaliser un jour un matériau ZnO "pur", c'est à dire sans dopants résiduels (souvent de type n) provenant de la croissance (p. ex. Al, Li, H ...), la présence de défauts intrinsèques ne peut pas être négligée.

Déjà en 1960, Mandel et al.[91, 90] en modélisant la compensation par lacune des matériaux semi conducteurs II/VI avaient prévu des difficultés théoriques quant à l'obtention de ZnO de type p. Une étude théorique plus récente menée par Janotti et al.[80], qui s'intéresse aux différents défauts natifs dans ZnO, vient appuyer cette idée. Comme on peut le voir sur les diagrammes d'énergies de formation de la figure 4.1, que ce soit dans la configuration "riche Zinc" ou "riche Oxygène", l'énergie de formation des défauts natifs de type donneur ( $V_O$ ,  $Zn_i$ ,  $Zn_O$ ) diminue lorsqu'on se rapproche d'un matériau de type p (i.e. lorsque le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence). L'augmentation d'accepteurs dans le matériau va donc augmenter le phénomène de compensation et donc réduire la qualité du type p obtenu (si tant est qu'un type p soit obtenu). Il faut toute fois prendre ces calculs théoriques avec du recul, par exemple la technique de calcul utilisant l'approximation locale de densité (notée LDA dans la littérature) donne une valeur de 0.8 eV pour l'énergie de bande interdite du ZnO, alors que la valeur expérimentale est de 3.437 eV.

Les différentes espèces acceptrices envisagées soulèvent des limitations théoriques :

- Le problème de la limite de solubilité et de la formation de précipités qui risque d'empêcher l'obtention d'un type p efficace.
- La possibilité de former des niveaux donneurs s'ils ne sont pas situés à la bonne place dans le réseau cristallin.
- Ou encore de la profondeur dans la bande interdite des niveaux accepteurs prévus; car si elle est trop importante, les sites ne seront pas ionisés à la température de travail du dispositif, ils ne participeront donc pas à la conduction.

Pour ne rien arranger, différents travaux ont pointé du doigt l'instabilité dans le temps de leurs résultats de conduction de type p.

Malgré ces problèmes théoriques, de nombreuses tentatives de dopage ont été essayées avec plus ou moins de succès. Nous nous intéresserons tout d'abord à retracer les différents essais et réussites obtenues par la communauté internationale dans le cadre du dopage de type p, en axant cet état de l'art sur les différents éléments et techniques que nous avons choisis d'utiliser.

Nous nous pencherons ensuite sur nos propres essais d'implantation ionique avec l'élément qui nous a semblé le plus prometteur : l'azote.

Nous nous intéresserons aussi à l'effet de l'oxygène sur les spectres de photoluminescence. L'objectif était de réduire l'effet de compensation lié à la présence de lacunes d'oxygène dans le matériau.

Nous verrons ensuite les premiers résultats d'implantation avec de l'arsenic qui avaient permis l'obtention de dispositifs électroluminescents par diffusion dans des nanofils de ZnO.

#### 4.2.1 Rapide aperçu de la littérature sur le dopage p du ZnO

Le dopage p du ZnO étant un des derniers verrous empêchant l'exploitation de ce matériau pour la réalisation de dispositifs électroniques de type jonction p-n, il est évident que de nombreux groupes de recherche se sont penchés sur la question avec plus ou moins de succès. Nous essayerons ici de rester général, en nous intéressant aux différentes espèces identifiées comme potentiellement acceptrices. Nous occulterons les résultats de dopage p non reproductibles et/ou peu convaincants qui foisonnent dans la littérature. Dans un premier temps, nous nous pencherons sur le cas des espèces de la colonne I, pour ensuite nous intéresser à ceux de la colonne V.

##### Les éléments de la colonne I : Li, Na et K

Il a depuis longtemps été montré que le lithium possède un comportement amphotère dans ZnO[92]. Lorsque Li se trouve en site interstitiel, il se comporte comme un donneur ; alors que lorsque Li se substitue à un atome de zinc, il a un comportement accepteur. Il a été montré que l'incorporation de Li lors de la croissance hydrothermale permet de réduire le niveau de dopage n résiduel après recuit[93]. Cependant, il est difficile de dire si le recuit permet d'évacuer les atomes de zinc interstitiel, d'hydrogène ou de lithium interstitiel, tous trois étant des donneurs dans ZnO. Si le lithium a été utilisé pour réduire le dopage n résiduel dans ZnO, aucun dopage de type p n'a été identifié en utilisant cet élément.

De même que Li, Na possède un comportement amphotère dans ZnO, se comportant comme un accepteur lorsqu'il est en site Zinc et comme un donneur en interstitiel[19]. Meyer et al.[94] se sont intéressés à la diffusion de Li et Na dans des substrats mono-cristallins de ZnO et à l'incorporation in situ lors de la croissance, caractérisant leurs échantillons par spectroscopie de masse et PL. Ils ont pu montrer que Li et Na forment des niveaux accepteurs profonds, mais aussi des niveaux relativement peu profonds avec une énergie d'ionisation de 300 meV et une transition DAP correspondante ayant une faible liaison aux phonons.

En dehors de ces réalisations peu concluantes (aucun dopage de type p n'a été atteint ; et bien que la présence d'accepteurs ait été démontrée, leur lien direct avec les espèces utilisées n'est pas prouvé), de nombreux groupes de recherche ont effectué des calculs théoriques en utilisant le premier principe sur les éléments de la colonne I[95, 96, 97]. Park et al. ont réalisé leur calculs sur Li, Na et K en site interstitiel ou substitutionnel ; et ils ont mis en avant des énergies d'ionisation de 0.09 eV, 0.17 eV et 0.32 eV respectivement pour Li, Na et K en substitution de Zn[95]. Ils soutiennent de plus que l'obtention d'un type p en utilisant des éléments de la colonne I est limitée par la formation d'interstitiels qui le compense. Wardle et al. [96] ont mis en avant la stabilité du complexe neutre  $\text{Li}_{\text{Zn}} - \text{Li}_i$  qui a une énergie de dissociation de 1.5 eV. De même, ils prévoient une énergie d'activation pour  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  de 0.3 eV et une énergie de dissociation de 0.9 eV pour  $\text{Na}_{\text{Zn}} - \text{Na}_i$ . Les calculs menés par Lee et al.[97] indiquent que le co-dopage de Li et Na avec H permettrait d'augmenter la concentration de  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  et  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  en formant des complexes avec H, un recuit ultérieur étant nécessaire pour activer les sites passivés par H.

Il est bon de garder en mémoire que tous ces calculs basés sur le premier principe décrivent difficilement les niveaux accepteurs profonds[19], qui sont pourtant ceux que l'on observe expérimentalement.

### Les éléments de la colonne V : N, P, As et Sb

Après les éléments de la colonne I en substitution du zinc, ce sont les éléments de la colonne V en substitution de l'oxygène qui sont pressentis pour permettre la réalisation d'un dopage de type p. Nous allons tout d'abord nous intéresser au cas du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, avant de nous pencher sur celui de l'azote.

Pour ce qui est de l'arsenic et du phosphore, le fait qu'ils produisent des niveaux accepteurs profonds dans ZnSe[98] est mauvais signe pour l'obtention de niveaux accepteurs peu profonds (et donc potentiellement utilisables). Dans le cas de l'antimoine, on s'attend à ce qu'il forme des niveaux encore plus profonds. Le groupe de Aoki et al.[99] a présenté une diode p-n en ZnO dont le matériau de type p a été dopé grâce à l'utilisation d'un laser excimère et d'un composé  $Zn_3P_2$ ; toutefois le ou les accepteurs n'ont pas été identifiés. Ryu et al.[100] ont étudié les accepteurs liés à As dans des échantillons de ZnO réalisés sur substrat de GaAs. Ils ont pu mesurer un type p par effet Hall mais des interférences dues au substrat sont probables, rendant l'interprétation hasardeuse. Une énergie d'ionisation de 100 meV a pourtant pu être mesurée optiquement. On peut aussi citer le travail de Kim et al.[101], ils ont réussi à déposer par dépôt par jet hybride[102], des couches de ZnO dopées As présentant des concentrations de trous jusqu'à quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et une énergie d'activation de 120 meV pour les accepteurs liés à As contre une énergie d'activation de 215 meV pour les accepteurs liés à Mg dans GaN. Ils ont ensuite déposé de telles couches sur des épiwafers de DELs GaN commerciaux, et ils ont pu mettre en évidence une amélioration de la puissance de sortie grâce à l'injection de trous depuis la couche de ZnO :As riche en trous (quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) vers la couche de GaN p relativement moins riche en trous (quelques  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). En se fondant sur des calculs théoriques utilisant le premier principe, Limpijumnong et al. [103] avancent qu'en formant des complexes associant (As, Sb) en site zinc avec deux lacunes de zinc, on peut arriver à la formation de niveaux accepteurs. Une idée similaire a été proposée pour le phosphore [104]. Ces calculs indiquent que ces complexes seraient peu profonds, avec une énergie d'ionisation inférieure à 100 meV. Cependant, d'un point de vue énergétique, la formation de ces complexes reste improbable.

Intéressons nous maintenant au cas de l'azote, un des éléments les plus étudiés dans le cas du dopage p du ZnO. Le fait que cet élément ait été utilisé dans le cadre du dopage de type p de ZnSe[105] et ZnS[106] et qu'il ait permis de créer des accepteurs peu profonds dans ces matériaux, a participé à motiver les efforts faits sur cet élément. L'azote est l'atome ayant le rayon atomique le plus proche de celui de l'oxygène[19], on s'attend donc à ce qu'il génère un minimum de contraintes dans ZnO, l'énergie de ses états de valence 2p ainsi que son électronégativité sont aussi les plus proches de ceux de l'oxygène, particulièrement quand on le compare aux autres dopants de la colonne V[107]. L'essentiel des techniques de dopage a été essayé dans le cas de l'azote, que ce soit l'implantation ionique[108, 45, 7], le dopage par diffusion[109], ou bien encore l'incorporation lors de la croissance[110, 60, 111, 112]. S'il est relativement facile de mesurer l'incorporation de l'azote dans des échantillons, par exemple en réalisant une mesure de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), il est nettement plus difficile de dire si cette incorporation a créé des niveaux accepteurs peu profonds et ceci tout particulièrement si les échantillons étudiés sont compensés, comme on a pu le voir que précédemment. Dans ce cas, la PL est un outil utile car l'observation de transitions DAP est un bon moyen de mettre en évidence la présence d'accepteurs et d'évaluer leur énergie d'ionisation[112, 109, 113, 114].

Le groupe de Meyer et al.[7] a mené des expériences de PL sur des échantillons de ZnO, provenant des fournisseurs Crystec et Eagle Picher, implantés avec de l'azote et sur des couches de ZnO dopées azote réalisées par CVD avec  $NH_3$  comme source de dopants. Ils ont montré l'apparition d'une DAP à 3.235 eV après implantation et activation (recuit 950 °C). Ceci leur a permis d'extraire une valeur pour l'énergie d'ionisation de 165 meV ( $\pm 40$  meV) pour l'accepteur en jeu, qu'ils ont attribué à l'azote dans ZnO. Dans les couches, une DAP inconnue est observée à 3.22 eV. Une DAP à une énergie identique a été observée dans des échantillons dopés N lors de

la croissance avec  $\text{NH}_3$  comme source de dopant[112] et une autre à 3.27 eV dans des échantillons obtenus par épitaxie sur saphir avec un plasma d'oxygène et d'azote[113].

Le groupe de Minegishi et al. [110] a présenté des résultats de dopage p de films de ZnO obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sur substrat de saphir (0001) en utilisant  $\text{NH}_3$  comme source d'azote. Ils ont obtenu une concentration de porteurs de  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  avec une énergie d'ionisation estimée à 100 meV et une mobilité de Hall de  $12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Les auteurs attirent aussi l'attention sur le fait que l'hydrogène permettrait une meilleure incorporation de l'azote, mais les conditions de croissance et de recuit nécessaires à l'obtention d'une conduction de type p sont cantonnées dans une fourchette si réduite que les contrôler est très difficile.

Des résultats de DELs fonctionnelles ont été présentés par le groupe de Guo et al.[115] en utilisant des films de ZnO dopés à l'azote, réalisés par dépôt laser assisté par plasma. La croissance de ces films a été faite sur des substrats monocristallins de ZnO de type n, en utilisant  $\text{N}_2\text{O}$  comme source d'azote. Des mesures électriques 4 pointes en configuration de van der Pauw ont montré une résistivité relativement élevée de 100 – 200  $\Omega\text{cm}$ . Ces résultats ont amené Guo et al. à émettre l'hypothèse que l'azote formait des niveaux accepteurs relativement profonds dans ZnO. L'électroluminescence bleue observée est cohérente avec des recombinaisons sous le gap.

Le groupe de Tsukazaki et al.[111] de l'université de Tohoku, a présenté lui aussi une homo-jonction en ZnO émettant dans le bleu. Ils l'ont réalisée par EJM assistée par laser sur substrat de  $\text{ScAlMgO}_4$  isolant. La couche de type p dopée à l'azote, a été obtenue en utilisant une technique de modulation répétée de la température. Tout d'abord des couches d'une épaisseur de 15 nm de ZnO riche en azote sont déposées à basse température ( $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) puis recuites à plus haute température. Ensuite des films de 1 nm d'épaisseur faible en azote sont déposés à haute température ( $\sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour obtenir un taux d'azote important dans l'ensemble de la couche. Ils obtiennent eux aussi une luminescence de couleur bleue. Dans la couche de type p, la mobilité des trous et l'énergie d'activation des accepteurs sont respectivement de  $5 - 8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et de 100 meV. Il est important de noter qu'avec un gap de 3.437 eV pour le ZnO, on s'attend à une émission dans l'UV d'une jonction p-n en ZnO et non pas dans le bleu. Ce même groupe de l'université de Tohoku a présenté récemment des réalisations d'hétérostructures  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O} : \text{N}/\text{ZnO}$  présentant une électroluminescence. Les couches de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O} : \text{N}$  ont été réalisées sur substrat monocristallin de ZnO orienté Zn, par EJM. Ils ont étudié deux méthodes d'incorporation de l'azote, soit via une source plasma craquant  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}$ , soit en injectant du  $\text{NH}_3$  sur la surface de croissance, ils ont pu atteindre une incorporation d'azote allant jusqu'à  $10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$ . Le dopage de type p des couches de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O} : \text{N}$  n'a pas pu être mesuré directement par des mesures telles que l'effet Hall ou l'effet Seebeck. Cependant l'électroluminescence se fait à une longueur d'onde un peu supérieure (380 - 400 nm) à l'émission PL du bord de bande de ZnO. De plus, pour ce qui est des diodes qu'ils ont dopées avec  $\text{NH}_3$ , l'évolution de la puissance de sortie intégrée par rapport à la densité de courant injecté est très proche de celle de DELs InGaN commerciales émettant à des longueurs d'onde équivalentes (avant que la diode ne claque).

Le groupe de Lee et al.[116] a étudié de manière théorique le phénomène de la compensation des accepteurs liés à l'azote en site substitutionnel dans ZnO par les défauts intrinsèques et par l'azote introduit dans d'autres configurations. Pour cela, ils ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation de densité locale (LDA). Ils ont conclu qu'en utilisant  $\text{N}_2$  comme source d'azote, il en résulterait une faible incorporation d'accepteurs relatifs à N du fait de la compensation des accepteurs principalement par les lacunes d'oxygène. À un niveau élevé de dopage, ils prévoient que l'azote soit compensé par  $\text{Zn}_\text{O}$ . Ils ajoutent aussi que si une source plasma de  $\text{N}_2$  est utilisée pour augmenter la quantité d'azote introduite, les accepteurs formés seront compensés par de l'azote moléculaire en site oxygène et par les complexes  $\text{N}_\text{O} - (\text{N}_2)_\text{O}$ . Fons et al.[117] ont eux aussi réalisé des calculs théoriques sur l'incorporation d'azote dans ZnO. Ils ont effectué des calculs utilisant le premier principe, et ils ont montré que l'azote ne s'incorpore pas de manière privilégiée sous la forme  $(\text{N}_2)_\text{O}$  quand on utilise une source plasma, il s'incorporerait plutôt de manière atomique en site oxygène, où il est attendu qu'il forme un niveau accepteur. De plus ils avancent qu'un recuit à suffisamment haute température (800  $^\circ\text{C}$ ) permettrait la formation de bulles de  $\text{N}_2$ , ce qui suggère qu'une incorporation importante de  $\text{N}_\text{O}$  ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) ne peut être obtenue que de manière métastable.

### 4.2.2 N : le “meilleur” candidat ?

Comme on a pu le voir précédemment, l'azote est une des voies les plus étudiées dans le cadre du dopage p du ZnO car elle semble prometteuse. En effet, les rayons ioniques similaires de l'azote et de l'oxygène, ainsi que l'impossibilité de l'azote de se placer en site zinc (où il formerait un donneur) sont des avantages non négligeables. Toute fois, l'azote présente des défauts risquant de limiter son efficacité en tant que dopant de type p, entre autres, une faible solubilité dans ZnO à l'équilibre thermodynamique, une forte énergie d'activation de  $N_O$  (1.3 eV d'après Lyons et al.[118]) et la possibilité de former de l'azote moléculaire ( $N_2$ ) en site oxygène qui est un donneur profond. Un autre problème possible avec le dopage à l'azote a été mis en évidence par le groupe de Marfaing et al.[119]. Dans leur étude, ils calculent l'énergie théorique de formation des différents états que peut prendre l'azote dans ZnO. La figure 4.6 nous présente ces résultats. On voit que quelles que soient les conditions de stoechiométrie, lorsqu'on se rapproche d'un matériau fortement p, l'énergie de formation de l'accepteur  $N_O^-$  est supérieure à celle des défauts donneurs  $V_O^{2+}$  et  $(N_2)_O^{2+}$ , on s'attend donc à avoir du mal à utiliser l'azote en tant que dopant à l'équilibre thermodynamique.

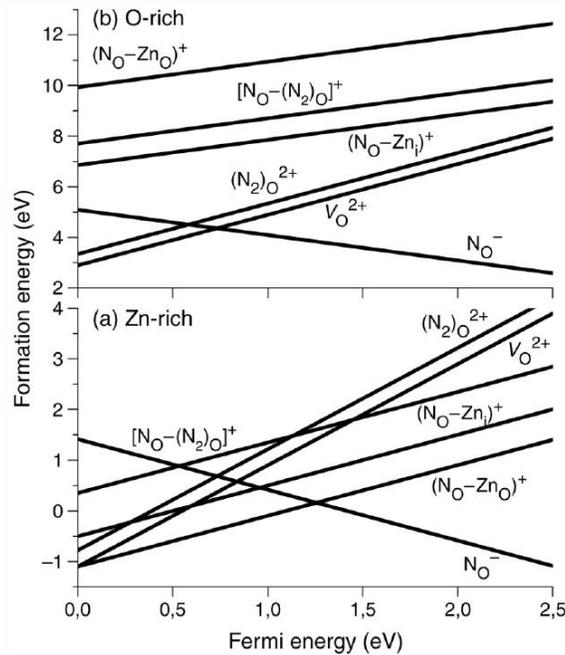


FIGURE 4.6: Énergie de formation des accepteurs liés à l'azote et des possibles donneurs en fonction de l'énergie de Fermi pour un potentiel chimique pour l'azote  $\mu_N = \frac{1}{2}\mu_{N_2}$  dans des conditions “riche oxygène” (a) et “riche zinc” (b)[119]

Ces limitations expliquent en partie pourquoi très peu de résultats concluants et reproductibles de dopage de type p ont été mis en évidence dans la littérature.

Malgré tout, nous avons fait le choix de l'azote pour essayer de doper notre matériau de type p. Nous avons choisi d'introduire l'azote par implantation ionique. Cette technique nous permettant de travailler hors équilibre thermodynamique, elle permet a priori de dépasser les limites théoriques de solubilité dans ZnO.

Nous allons présenter ici nos résultats des implantations d'azote dans ZnO. Nous verrons qu'en choisissant correctement les conditions de recuit, nous avons pu mettre en évidence la présence d'accepteurs dans ZnO après implantation.

Nous pointerons également du doigt les limitations de cette technique quant à l'obtention d'un dopage de type p efficace.

### L'implantation d'azote

Lors de nos essais de dopage avec l'azote, connaissant les limitations inhérentes à cet élément, nous avons choisi d'utiliser l'implantation ionique pour introduire l'azote dans notre matériau. Cette technique, travaillant hors équilibre thermodynamique, nous a permis d'introduire des concentrations d'azote supérieures au seuil de solubilité dans nos substrats. Ainsi, nous avons réussi à atteindre des concentration en azote supérieure à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . D'autres techniques ont été utilisées pour dépasser la limite de solubilité de l'azote dans ZnO, par exemple Fons et al. ont calculé que l'utilisation d'un plasma d'azote en épitaxie par jet moléculaire (EJM) permettrait d'augmenter l'incorporation d'azote de 8 ordres de grandeur[117] par rapport à une source d'azote standard.

Dans notre cas, l'implantation ionique présente un inconvénient majeur, elle crée de nombreux défauts lors de la collision des ions avec les atomes du substrats qui peuvent agir comme des sites de recombinaisons non radiatifs. Il en résulte que juste après une implantation ionique, la quantité de défauts non radiatifs créés est telle, qu'aucune photoluminescence n'est observable. Il est donc nécessaire de réaliser un recuit post-implantation pour corriger les défauts non radiatifs induits par l'implantation. Ce recuit doit aussi activer, sans détruire, les accepteurs qu'on a cherchés à introduire. Le choix des conditions de ce recuit est donc essentiel.

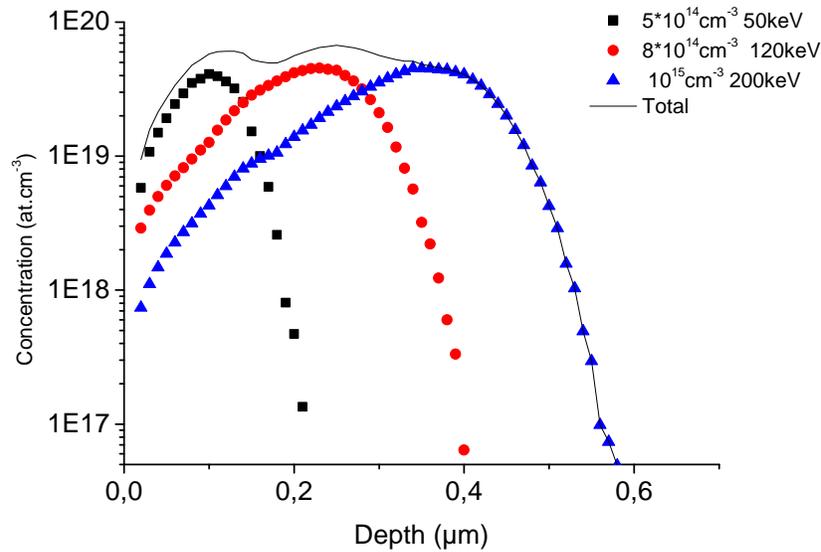
Pour faciliter l'étude des spectres de PL des différents échantillons, nous avons effectué notre étude sur des substrats commerciaux polaires, toutes nos implantations ont été réalisées sur la face O et nous avons cherché à avoir une zone implantée la plus homogène possible. Pour cela, des simulations TRIM ont été réalisées pour choisir les doses et énergies des implantations permettant d'obtenir un profil d'implantation "plat". La figure 4.7 a) nous montre le profil d'implantation prévu pour les conditions d'implantation choisies, à savoir  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à des énergies respectives de 50 keV, 120 keV et 200 keV. La figure 4.7 b) nous montre le profil d'implantation obtenu pour ces mêmes conditions, avant et après recuit pendant 15 minutes sous oxygène à 800 °C et 1100 °C. On peut voir que le profil d'azote n'évolue pas avec le recuit, et une fois passé les 100 premiers nanomètres, la concentration en azote est presque constante ( $\sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) jusqu'à une profondeur de 400 nm.

Une étude MET réalisée par G. Perillat Merceroz dans le cadre de sa thèse au CEA sur des échantillons ayant subi des traitements similaires (implantations d'azote et recuit), a montré que les mécanismes de corrections des défauts structuraux induits par l'implantation ne sont pas les mêmes en surface et au coeur du matériau. Comme on peut le voir sur la figure 4.8 qui présente une image TEM réalisée sur un échantillon similaire à ceux présentés ultérieurement (conditions d'implantation, de recuit ...), l'essentiel des défauts structuraux a disparu en surface ( $\sim 100 \text{ nm}$ ), alors qu'ils sont encore présents dans le reste de la zone implantée. Nous avons donc gravé les 100 premiers nanomètres de nos échantillons avant mesure pour s'affranchir de cette zone pauvre, à la fois en défauts et en azote (et donc non représentative du reste de la zone implantée).

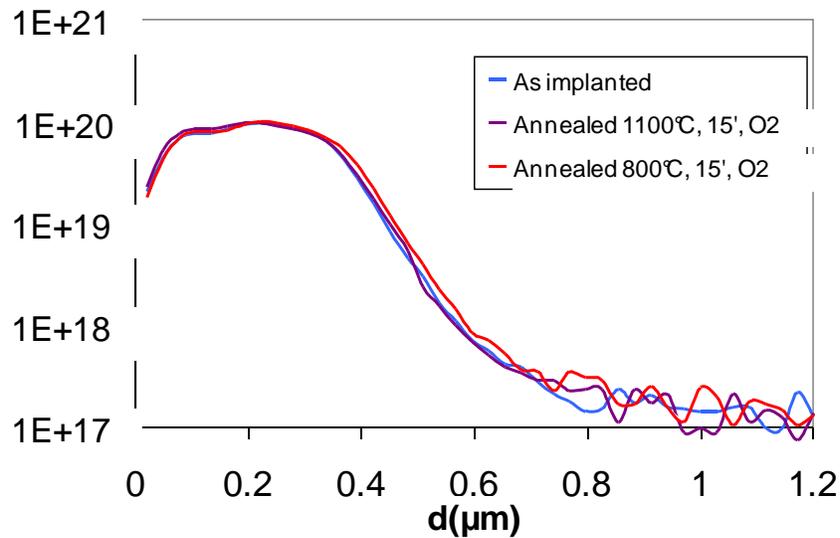
Dans la suite du texte, si rien n'est précisé, on supposera que cette zone de proche surface à été enlevée.

Connaissant l'importance du recuit post implantation, nous avons cherché à trouver une température optimale, alliant correction des défauts et activation des dopants. Pour cela, nous avons testé des températures de recuit autour de la température de recristallisation (800 °C) qui a été mise en évidence par une étude de diffraction X réalisée au LETI. Tous les recuits ont été réalisés sous atmosphère d'oxygène (pour ne pas favoriser la formation de lacunes d'oxygène qui se comportent en défauts donneurs et participent à la compensation du matériau comme on a pu le dire précédemment) pour une durée fixe de 15 minutes.

La figure 4.9 nous présente la variation du spectre de PL d'échantillons implantés azote avec la température de recuit. On peut voir clairement apparaître sur ces spectres une émission située entre 2.8 eV et 3.2 eV, absente d'un spectre classique de ZnO. L'intensité de cette émission passe par un maximum pour une température de recuit de 900°C et chute pour une température supérieure comme on peut le voir sur la figure 4.10. Nous allons donc nous intéresser dans un premier temps au spectre de l'échantillon implanté azote et recuit à 900 °C pendant 15 minutes; nous le nommerons échantillon A pour plus de facilité.



a)



b)

FIGURE 4.7: a) Simulation TRIM d'implantation d'azote dans ZnO; b) mesure SIMS d'une multi-implantation d'azote dans un substrat Crystec avant et après différents recuits sous oxygène

La figure 4.11 nous présente un zoom sur l'émission bord de bande de l'échantillon A comparé à celui d'un échantillon brut. On peut y voir plusieurs choses :

- L'émission excitonique liée à des donneurs est moins intense dans le cas de l'échantillon A que dans celui d'un substrat brut ; elle contient aussi moins de raies. Ceci nous indique que le recuit de l'échantillon A n'a pas suffi à corriger tous les défauts non radiatifs créés par l'implantation, seul les D\*X les plus intenses dans le substrat brut sont encore visibles.
- L'émission située entre 2.8 eV et 3.2 eV possède un maximum à 3.09 eV (pour une puissance d'excitation de 2.5 W/cm<sup>2</sup>) qui est suivie de 3 ondulations séparées chacune de 72 meV.

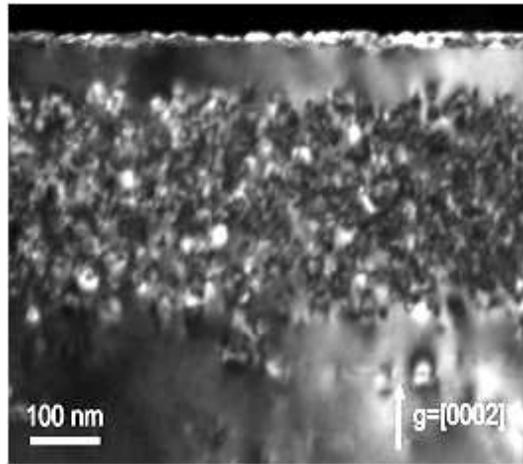


FIGURE 4.8: Image TEM d'un échantillon de ZnO implanté azote puis recuit

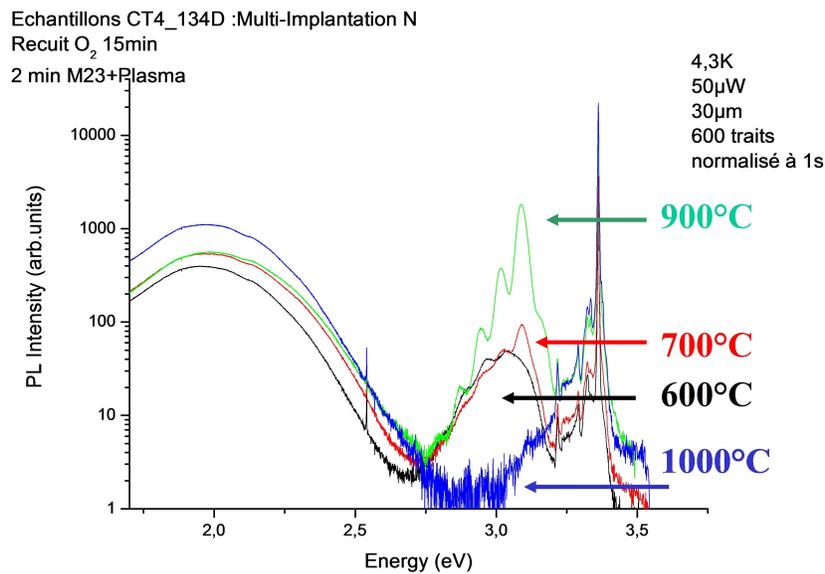


FIGURE 4.9: Évolution du spectre de PL d'échantillons implantés azote en fonction de la température de recuit

L'écart en énergie nous fait penser que ces ondulations correspondent à des répliques phonons du pic maximum. On peut aussi noter la présence d'un épaulement à haute énergie d'intensité nettement inférieure ( $\sim 2$  ordres de grandeur) au maximum.

En faisant varier la puissance d'excitation, on peut observer le décalage vers le bleu de du pic P1 représenté sur la figure 4.12. En approximant les spectres avec 5 gaussiennes, on remarque que l'écart entre le maximum P1 et les pics satellites situés à plus basse énergie ne varie pas et vaut  $n \times 72$  meV, comme on peut le voir sur la figure 4.13. On a donc la preuve que les pics satellites à plus basse énergie (par rapport à P1) correspondent aux trois premières répliques phonons de P1.

Au contraire, l'écart entre le maximum et l'épaulement à plus haute énergie varie considérablement comme on peut le voir sur la figure 4.14. Ce décalage avec la puissance d'excitation nous indique que cette luminescence correspond à l'émission de DAP, et que la DAP majoritaire

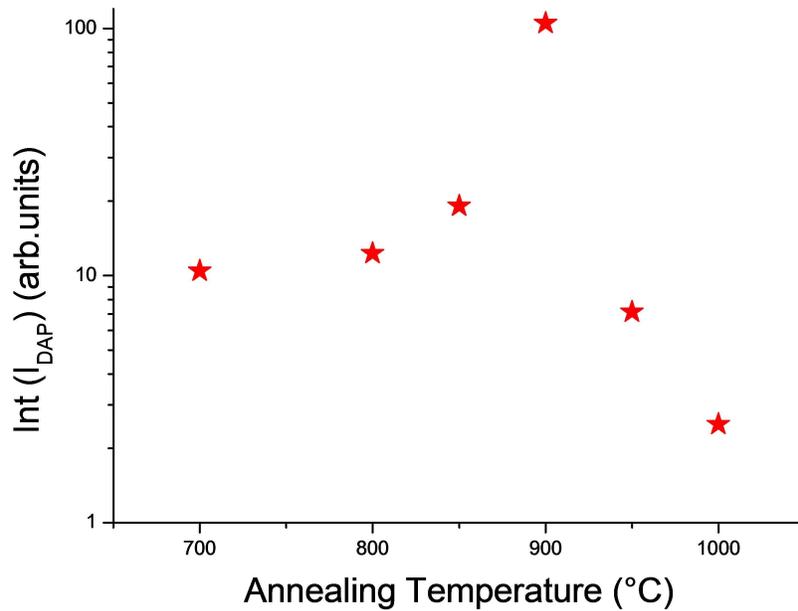


FIGURE 4.10: Évolution de l'intensité de la DAP avec la température de recuit

P1 et son épaulement à haute énergie P2 n'ont pas la même origine. Nous parlerons donc dans la suite uniquement de l'émission DAP la plus intense, que nous nommerons  $DAP_1$ , et de ses répliques phonons. La  $DAP_1$  et la  $DAP_2$  étant distinctes, on peut calculer une valeur du coefficient de Huang Rhys pour la  $DAP_1$  à partir des spectres PL. Il est de 0.5, ce qui est relativement important et donc appuie l'idée que cette transition met en jeu des accepteurs.

Ayant identifié la nature de P1 comme étant une DAP, nous nous sommes ensuite intéressés à essayer d'identifier les donneurs et accepteurs en jeu. Pour cela, nous avons cherché à observer l'apparition d'une transition de type bande-niveau à plus haute énergie par rapport à  $DAP_1$  lors de l'augmentation de la température de mesure. Car comme on a pu le voir dans le chapitre 2, en théorie lorsque l'on augmente la température de mesure, l'électron du donneur (respectivement le trou de l'accepteur) en jeu dans la DAP va se délocaliser du donneur pour rejoindre la bande de conduction (respectivement la bande de valence) et donner lieu à une émission de type  $eA^\circ$  (respectivement  $D^\circ h$ ). Les accepteurs dans ZnO étant nettement plus profonds que les donneurs, on s'attend donc à voir l'apparition d'une transition  $eA^\circ$  et à pouvoir extraire précisément l'énergie d'ionisation de l'accepteur. La figure 4.15 nous montre l'évolution du spectre PL de l'échantillon A en fonction de la température de mesure. Contrairement à ce qui était attendu, lorsque l'on augmente la température, l'intensité de luminescence de  $DAP_1$  décroît, mais aucune transition  $eA^\circ$  n'apparaît. On pourrait croire que l'émission pointée par une flèche correspond à l'apparition d'une  $eA^\circ$ . En réalité, il s'agit de la seconde réplique phonon de l'exciton libre. L'absence d'une transition bande-niveau venant concurrencer l'émission de  $DAP_1$  peut s'expliquer : probablement les espèces en jeu dans  $DAP_1$  sont trop profondes pour être ionisées avant que les défauts non radiatifs environnants ne soient rendus actifs par la température.

Pendant, cette étude en température nous a quand même permis d'obtenir des valeurs approchées pour les énergies d'activation des espèces en jeu dans la  $DAP_1$ . Pour ce faire, nous avons tracé l'intensité intégrée de  $DAP_1$  dans un diagramme d'Arhénius comme on peut le voir sur la figure 4.16. En ajustant la courbe expérimentale par une loi du type :

$$I(T) = \frac{1}{1 + A \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) + B \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)}$$

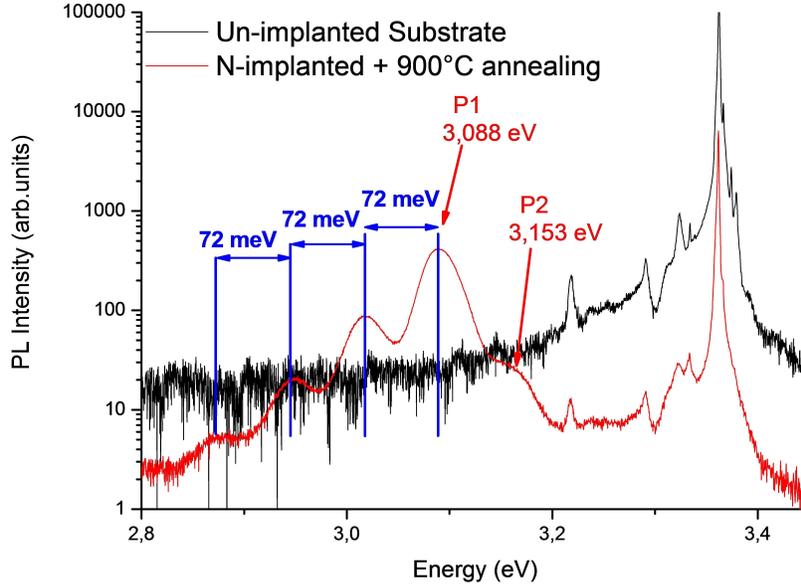


FIGURE 4.11: Comparaison des bords de bande d'un échantillon implanté N et recuit 900°C pendant 15 minutes et d'un substrat brut

On a pu remarquer que la meilleure approximation était réalisée en utilisant deux énergies d'activation, une de  $40 \text{ meV} \pm 5 \text{ meV}$  ( $E_D$ ) et une autre de  $320 \text{ meV} \pm 50 \text{ meV}$  ( $E_A$ ), ce sont les valeurs de la courbe "Simulation" de la figure 4.16.

La valeur de  $E_A$  semble trop importante pour qu'elle puisse avoir un effet visible aux températures de mesure. Toutefois, en ne conservant que l'énergie d'activation de 40 meV (que l'on attribuera au donneur) et en injectant cette valeur dans l'équation de l'énergie d'une DAP pour la plus faible valeur de puissance d'excitation, on obtient

$$E_A = E_g - E_D - E_{DAP} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}}$$

$$E_A = 3.437 - 0.040 - 3.0847 + \epsilon = 312 \text{ meV} + \epsilon$$

avec  $\epsilon$  l'énergie d'interaction coulombienne entre le donneur et l'accepteur qu'on négligera, étant à faible puissance d'excitation. On retrouve donc une énergie d'activation pour l'accepteur proche des 320 meV obtenue par simulation. L'importance de ces énergies d'activation est cohérente avec l'absence de transition  $eA^*$  lors de l'augmentation de la température de mesure.

A ce point de l'étude, nous avons comparé nos résultats à ceux de la littérature relatifs au dopage utilisant de l'azote dans l'espoir de pouvoir faire avancer l'identification des espèces en jeu dans  $DAP_1$ . La première chose que l'on peut remarquer d'une telle comparaison, est que lorsque des transitions DAP sont observées dans des échantillons dopés azote, l'énergie de telles transitions est nettement supérieure à celle que nous avons rapportée. Par exemple, dans le cadre de la publication faite par Meyer et al.[120] où un substrat de ZnO a été implanté avec de l'azote et recuit à 900 °C, la DAP présente sur le spectre de PL se situe à 3.235 eV ; soit 150 meV au dessus de  $DAP_1$ . De même, lorsque Yamauchi et al.[113] dopent des couches MOCVD de ZnO avec de l'azote, la transition DAP qu'ils observent se situe à 3.273 eV (à faible excitation), soit environ 200 meV au dessus de  $DAP_1$ . Des transitions DAP à des énergies plus faibles ont été observées dans le cadre de dopage azote réalisé par Tamura et al.[114]. Toutefois, l'énergie de ces transitions est de 3.15 eV à faible excitation soit environ 75 meV au dessus de  $DAP_1$ . Le fait que l'essentiel des publications sur le dopage à l'azote montrant la présence de DAP,

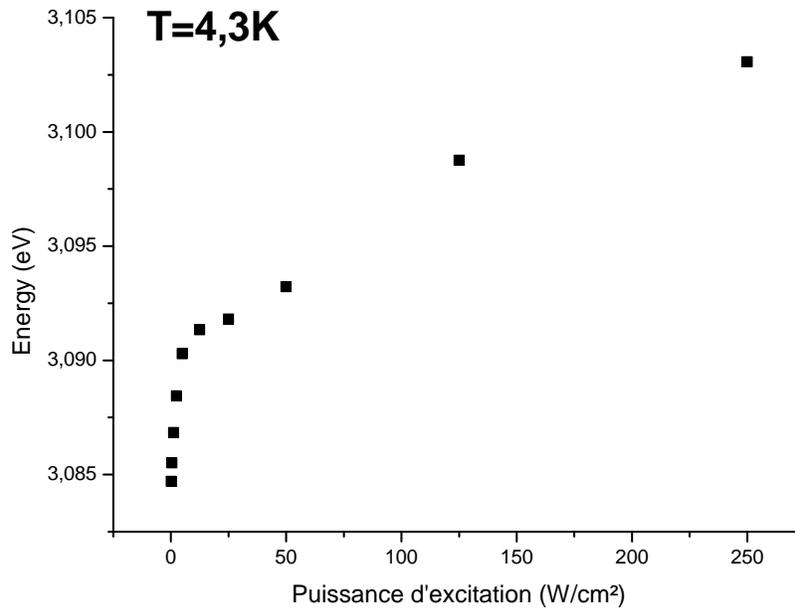


FIGURE 4.12: Décalage en énergie du pic P1 avec la puissance d'excitation

les observe à des énergies largement supérieures à celle de  $DAP_1$ , nous fait douter du lien entre l'azote introduit et notre  $DAP_1$ .

De plus, si on s'intéresse à la littérature, non plus seulement relative au dopage azote, mais celle présentant des DAP à des énergies similaires à  $DAP_1$ , alors l'hypothèse qu'elle ne soit pas reliée à l'azote semble vérifiée. En effet, Meyer et al.[121] ont présenté des résultats sur des échantillons dopés Li et Na par diffusion, où les DAP se situent à des énergies voisines de celle de nos échantillons implantés, comme on peut le voir sur la figure 4.17.

De plus, Dietrich et al. ont présenté une étude sur des échantillons de ZnO non-stoechiométriques[122] dont le spectre de PL de l'échantillon D, visible sur la figure 4.18, est sensiblement le même que celui de notre échantillon A. À la fois les énergies de la ZPL de la DAP (un peu inférieure à 3.09 eV à faible excitation) et les énergies d'ionisation (40 meV pour le donneur et 320 meV pour l'accepteur) sont très similaires à celles que nous avons pu observer pour  $DAP_1$ . Ces différents exemples présentant des spectres PL proches des nôtres, reliés à ceux relatifs à des essais de dopage azote, nous font dire que l'accepteur en cause dans la transition  $DAP_1$  n'est pas directement relié à l'azote introduit.

Pour ce qui est de l'identification du donneur en cause, Dietrich et al. estiment que, dans leur cas, le donneur est  $Zn_i$  du fait de son énergie d'ionisation de 40 meV. Ils déduisent cela en se basant sur une publication de Sann et al.[123] qui attribue la raie  $I_{3a}$  à  $Zn_i$ , ce résultat n'a pas été repris par ailleurs. Cependant, la position en énergie donnée pour  $I_{3a}$  par Dietrich et al. (3.3636 eV) est relativement éloignée de celle communément acceptée (3.366 eV [7]). Ce fait, combiné à la forte mobilité de  $Zn_i$  et puisque nos recuits sont faits sous oxygène (l'énergie de formation de  $Zn_i$  est alors importante), nous fait douter de l'exactitude de cette assignation dans notre cas.

L'énergie d'activation du donneur (40 meV) est une valeur courante dans ZnO, par exemple Yamauchi et al.[113] ont donné une valeur de 40 meV pour l'énergie d'activation du donneur en jeu dans leur DAP sans pour autant l'identifier. On s'attend donc à ce que ce donneur provienne d'une impureté ou d'un défaut présent dans l'essentiel des échantillons de ZnO. L'hydrogène, présent dans nos échantillons comme le montre la raie  $I_4$  sur la figure 4.19, possède une énergie d'activation de 46.1 meV[7] qui pourrait correspondre au vu de l'incertitude de notre mesure.

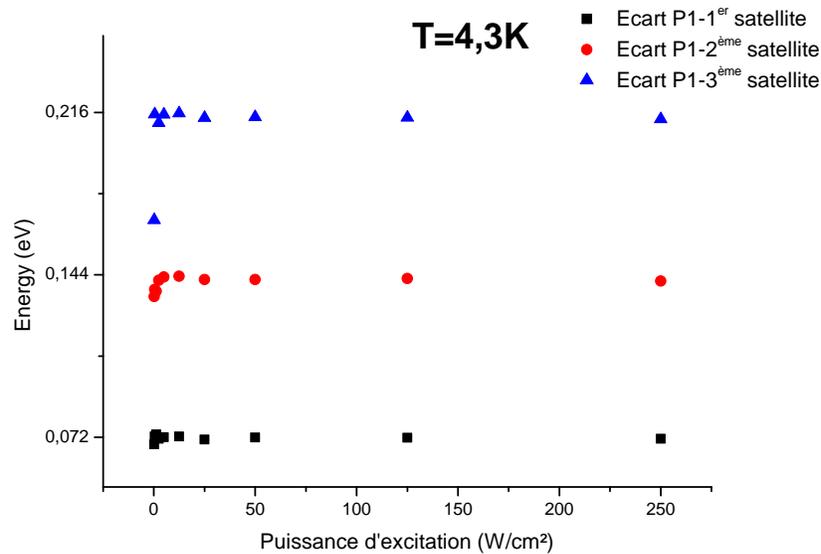


FIGURE 4.13: Écart entre P2 et les pics satellites à plus basse énergie

En conclusion, nous avons montré que l'implantation ionique d'azote permet d'incorporer une grande quantité d'azote, mais sans que nous sachions sous quelle(s) forme(s) ( $\text{N}_\text{O}$ ,  $\text{N}_{2\text{O}}$ , bulles de  $\text{N}_2$  ...). On a aussi pu avoir la preuve de la présence d'accepteurs avec une énergie d'ionisation d'environ 315 meV. Cependant, ces accepteurs sont instables thermiquement (ils disparaissent pour une température de recuit supérieure à 950 °C) et ne peuvent pas être directement reliés à la présence d'azote. L'hypothèse d'un complexe accepteur semble intéressante, bien qu'elle nécessite d'être vérifiée. L'absence de raie excitonique liée à un accepteur est intrigante et mériterait elle aussi d'être étudiée plus en détail. Au vue de la forte présence de donneurs restant dans notre matériau après implantation, l'absence de mesure d'un type p par effet Hall est compréhensible. Chercher à doper le ZnO de type p en implantant de l'azote sans chercher à diminuer la quantité de donneurs présents dans le matériau semble donc voué à l'échec.

### 4.2.3 Le codopage oxygène et azote : améliorer le dopage en réduisant la compensation

Comme on a pu le voir précédemment, l'obtention d'un dopage de type p est gênée par le phénomène d'auto-compensation par les défauts ponctuels intrinsèques. Si on en croit l'étude théorique menée par Janotti et al.[80], lorsqu'on se rapproche d'un dopage de type p (i.e. lorsque le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence) l'énergie de formation des défauts de type donneur ( $\text{V}_\text{O}$ ,  $\text{Zn}_\text{i}$  et  $\text{Zn}_\text{O}$ ) diminue. Mais  $\text{Zn}_\text{O}$  conserve une énergie de formation bien supérieure aux deux autres comme on peut le voir sur la figure 4.1. Si on ajoute à cela la rapide migration de  $\text{Zn}_\text{i}$  mise en évidence par le travail de Janotti et al.[80]; on peut supposer que le défaut intrinsèque participant majoritairement à la compensation du dopage de type p est  $\text{V}_\text{O}$ .

Pour limiter la formation de  $\text{V}_\text{O}$ , nous avons déjà pris le parti de faire nos recuits de guérison (nécessaire après une quelconque implantation) sous atmosphère d'oxygène pour ainsi augmenter l'énergie de formation de  $\text{V}_\text{O}$  (cf figure 4.1) et potentiellement combler une partie des lacunes d'oxygène présentes en surface. Toutefois, dans le cadre de nos essais d'implantations d'azote, se limiter à un recuit sous oxygène n'a pas été suffisant. Bien qu'ayant permis de montrer l'existence d'accepteurs au sein du matériau, cela n'a pas permis de mesurer un type p électrique. Nous avons donc cherché à réduire encore la concentration en  $\text{V}_\text{O}$  et donc la compensation qui probablement nous empêche d'obtenir une conduction de type p. L'idée était donc d'introduire

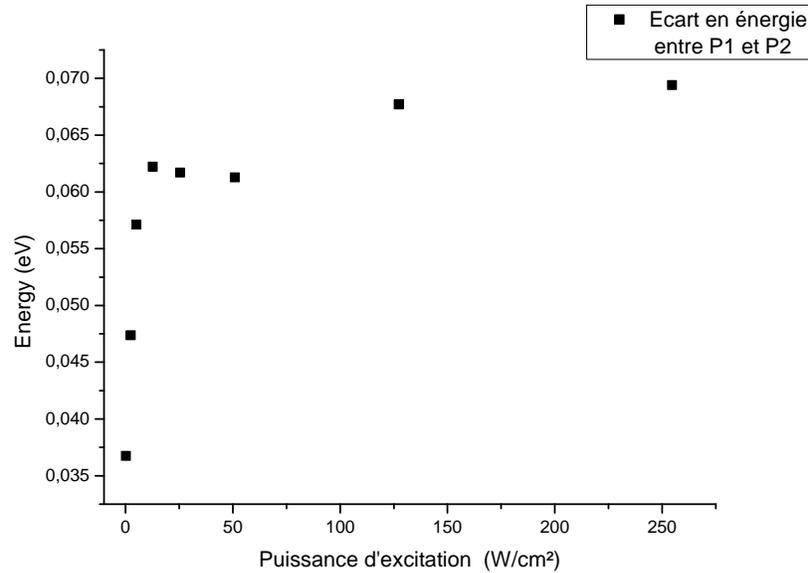


FIGURE 4.14: Écart en énergie entre P1 et P2 en fonction de la puissance d'excitation

une forte concentration d'oxygène dans nos échantillons par implantation ionique, espérant ainsi combler les lacunes d'oxygène.

### Implantation conjointe d'azote et d'oxygène

Maintenant que nous avons vu les effets des implantations séparées d'oxygène et d'azote sur les spectres de PL d'échantillons de ZnO, nous allons nous pencher sur l'effet de leur implantation conjointe. Comme on a pu le dire précédemment, l'idée est d'introduire de l'oxygène pour combler les lacunes d'oxygène présentes dans le matériau qui risquent de compenser nos essais de dopage à l'azote. De nouveaux paramètres sont à prendre en compte par rapport aux précédentes études. Si précédemment, on pouvait se restreindre à étudier l'effet de la température de recuit et de l'espèce implantée; dans ce cas ci, l'ordre des implantations tout comme l'ordre et le nombre des recuits peuvent avoir une importance. De même, le rapport entre la quantité d'azote et la quantité d'oxygène implantée peuvent avoir un effet sur les spectres de PL.

### Importance de l'ordre des implantations

Dans un premier temps, nous allons observer l'effet de l'ordre d'implantation. Les implantations sont faites sur des substrats commerciaux Crystec, dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment, le recuit est fait après implantation à une température de 900 °C pour 15 minutes sous oxygène, car ce sont les conditions qui ont donné les meilleurs résultats lors des études précédentes, et les échantillons ont été traités comme on a pu le dire plus haut (gravure et stabilisation de surface par plasma).

La figure 4.20 nous présente les spectres PL d'un échantillon implanté oxygène puis azote (on notera cela ON) et d'un autre implanté azote puis oxygène (NO), puis recuit. On voit que les deux spectres sont très similaires, dans les deux cas on retrouve une transition à 3.043 eV avec deux répliques phonons, qui ressemble à la DAP observée dans les implantations d'oxygène. Il est à noter qu'ici, le décalage avec la puissance de cette raie n'est pas flagrant. Pourtant, du fait de sa forte liaison aux phonons et de son énergie, nous sommes quand même tentés de l'attribuer à une transition DAP comme dans les implantations d'oxygène. On retrouve aussi une des transitions inconnues observées dans les implantations d'oxygène à 3.117 eV. Celle ci

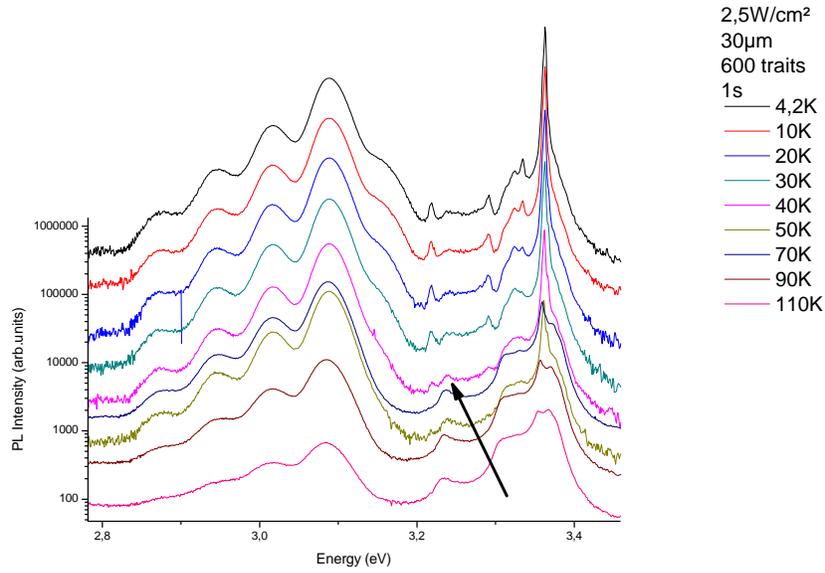


FIGURE 4.15: Évolution en température du spectre PL de l'échantillon A

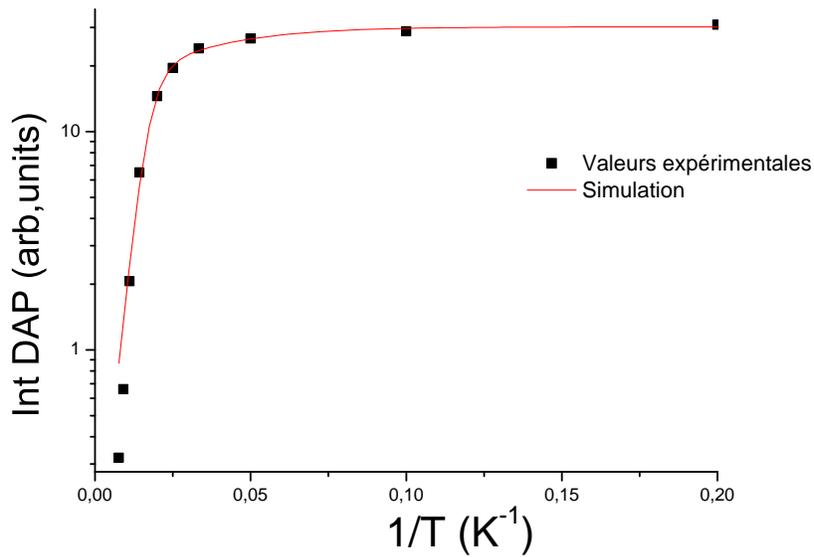


FIGURE 4.16: Évolution avec la température de l'intensité de luminescence relative à la DAP<sub>1</sub>

est mieux définie sur le spectre de l'échantillon implanté ON, mais ceci est probablement dû à la variabilité du spectre PL entre deux échantillons. Le dernier point notable sur ces spectres, est la présence des pics notés P1 (3.298 eV) et P2 (3.315 eV). On avait déjà pu observer ces pics dans les échantillons implantés O, mais avec une intensité inférieure (surtout pour P2). On peut remarquer que le rapport d'intensité entre P1 et P2 n'est pas le même suivant l'ordre des implantations, de même leurs énergies varient quelque peu. On fera plus tard une étude détaillée de ces pics.

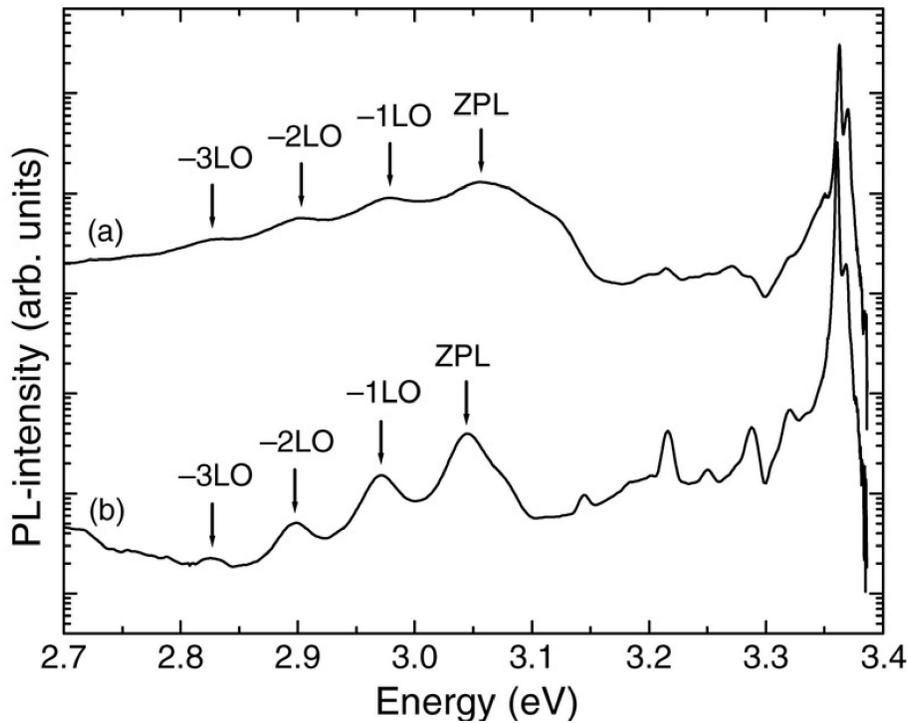


FIGURE 4.17: Spectres PL de substrats de ZnO dopés Li (a) et Na (b) par diffusion [121]

De ces résultats, on peut dire que l'ordre des implantations n'a pas d'effet notable sur les spectres de PL, lorsque le recuit sous oxygène est fait en une fois à la fin. Nous allons donc nous intéresser à l'effet du recuit s'il est fait après chaque implantation.

#### Importance de l'ordre du (des) recuit(s) par rapport aux implantations

Pour cette étude, nous avons choisi d'implanter tout d'abord de l'azote puis de l'oxygène; dans un cas nous avons fait un recuit après chaque implantation (échantillon que l'on appellera NrOr), dans l'autre seulement après la dernière implantation (NOr). La figure 4.21 nous présente l'effet de ces deux traitements sur le spectre PL des échantillons. Les deux spectres sont semblables, les pics P1 et P2 sont présents dans les deux cas, avec encore une fois des énergies quelque peu différentes, mais très voisines. La majeure différence entre ces deux spectres est l'absence de la transition DAP à 3.04 eV dans le cas de l'échantillon NrOr à faible puissance d'excitation. Si on augmente la puissance d'excitation, celle-ci apparaît; son intensité devait donc être trop faible pour être visible à faible puissance d'excitation, le nombre de sites en jeu dans cette transition doit donc être plus faible dans le cas NrOr que dans le cas NOr. L'azote doit probablement se placer sur les sites que devrait prendre l'oxygène pour faire la transition DAP à 3.04 eV.

Ceci est encore plus flagrant lorsque l'on augmente la quantité d'azote implanté. Pour observer ce phénomène, nous avons triplé la quantité d'azote implanté (en effectuant trois fois les implantations); la figure 4.22 nous montre la comparaison des spectres PL des échantillons 3NOr et 3NrOr. Le spectre relatif à l'échantillon 3NOr ressemble énormément à celui de l'échantillon NOr de la figure 4.21, on y voit les pics P1 et P2, ainsi qu'une DAP à basse énergie (ici 3.05 eV contre 3.04 eV dans NOr). On observe aussi l'apparition d'une seconde transition DAP inédite à 3.075 eV. Au contraire, le spectre de l'échantillon 3NrOr se rapproche plus de celui d'un échantillon implanté azote uniquement, comme sur la figure 4.11; les pics P1 et P2 sont absents et une seule DAP est visible ici à 3.063 eV contre 3.09 eV dans le cas de l'échantillon A (implanté N recuit 900°C sous oxygène) dans les mêmes conditions d'excitation. On peut donc penser que dans le cas 3NrOr, l'azote implanté en grande quantité vient occuper la totalité des sites

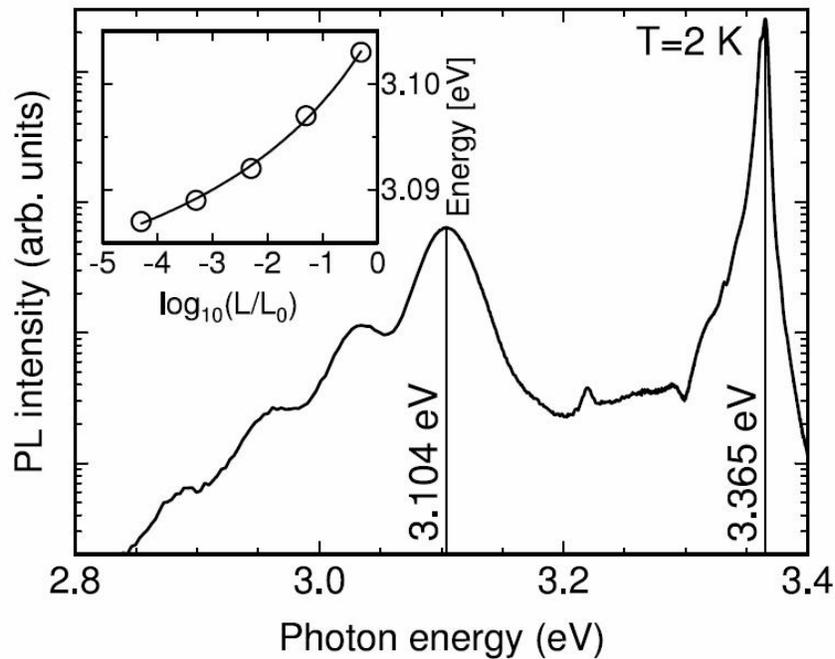


FIGURE 4.18: Spectre de l'échantillon D (ZnO non stoechiométrique) à 2K avec  $500\text{W}/\text{cm}^2$  de puissance d'excitation ; l'image en médaillon montrant l'évolution de la position de la DAP avec la puissance d'excitation[122]

que viendrait occuper l'oxygène implanté, masquant ainsi l'effet de l'implantation d'oxygène. La différence d'énergie entre les DAP observées dans le cas d'une implantation simple d'azote et dans le cas 3NrOr provient peut-être d'un effet lié au recuit. La quantité de défauts créés par une triple implantation doit être supérieure à celle créée par une simple implantation, un recuit à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes n'est donc suffisante pour se retrouver dans les mêmes conditions de correction des défauts (et probablement d'activation des espèces présentes).

On peut donc affirmer que la position des recuits de guérison dans l'ordre des traitements effectués influence le spectre PL des échantillons, et ceci d'autant plus fortement que la quantité d'espèces implantées est importante.

#### Étude détaillée des pics P1 et P2 situés dans la gamme d'énergie autour de 3.31 eV

Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail aux pics P1 et P2 qui ont pu être observés dans différents échantillons implantés. Nous allons tout d'abord chercher à en identifier l'origine puis la nature de ces transitions. En premier lieu, on a pu remarquer que les raies P1 et P2 n'étaient présentes que lors de l'implantation d'oxygène, que ce soit d'oxygène seul ou conjointe avec de l'azote ; ces raies sont notoirement absentes lors de l'implantation d'azote seul. On peut donc déjà dire que les raies P1 et P2 nécessitent une forte concentration d'oxygène pour être observables.

Dans la littérature, on a pu trouver plusieurs références parlant d'une raie située dans la gamme d'énergie de P2 ( $\sim 3.31\text{ eV}$ ) dans le ZnO. Le premier groupe à faire référence à une raie dans cette gamme d'énergie est celui de Look et al.[60]. Ils ont étudié un échantillon de ZnO réalisé par EJM et dopé à l'azote in situ. Ils ont observé une raie PL très large à  $3.315\text{ eV}$  qu'ils attribuent à des excitons liés à un accepteur. Cette assignation n'est pas justifiée et il est à noter que l'intensité du spectre de PL de l'échantillon est faible, la qualité de l'échantillon ne doit donc pas être très bonne. Ce n'est pas le seul groupe à émettre l'hypothèse que cette transition est

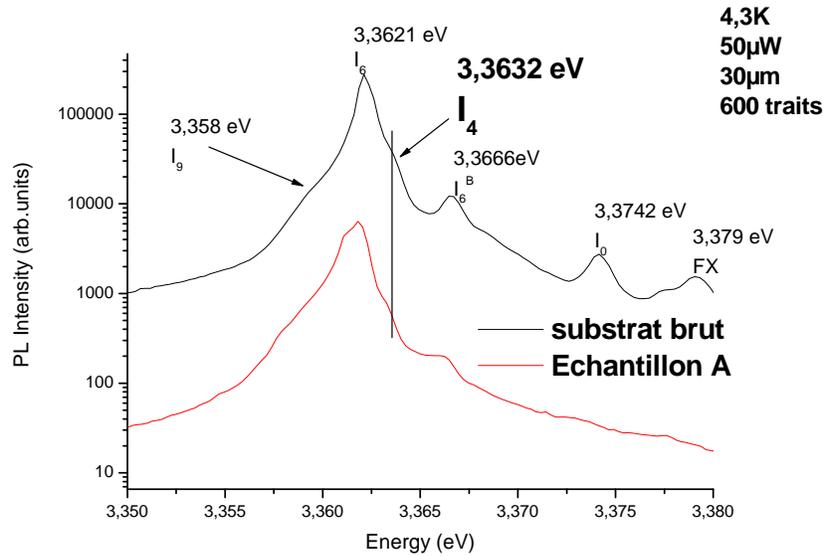


FIGURE 4.19: Zoom sur la partie excitonique de l'échantillon A : mise en évidence de la présence d'hydrogène

une transition excitonique liée à des accepteurs ; le groupe de Przedziecka et al.[124] observe une raie à une énergie proche (3.311 eV) dans leurs échantillons de ZnO obtenus par oxydation de ZnTe et dopés à l'azote, une raie à 3.29 eV est aussi visible. En se basant sur le travail de l'équipe de Look et al.[60], ils attribuent l'émission à 3.311 eV à une  $A^{\circ}X$  relative à  $N_O$ , la nature de la raie à 3.29 eV n'est pas détaillée. Ce même groupe a observé ces deux mêmes raies dans des échantillons de ZnO obtenus par dépôts de couches atomiques [125], la discussion sur la nature de ces raies n'est pas plus détaillée, mais on peut voir une étude en température qui montre des résultats similaires à ceux que nous présenterons plus tard, c'est-à-dire une meilleure tenue en température de la raie à 3.311 eV par rapport à celle à 3.29 eV.

L'attribution de la raie à  $\sim 3.31$  eV comme étant une transition  $A^{\circ}X$  a été mise en doute, la très forte énergie de liaison de l'exciton ( $\geq 59$  meV) sur le site supposé accepteur, si cette transition est une  $A^{\circ}X$ , étant inhabituelle et nous fait douter de la justesse de l'assignation de Look et al.[60]. C'est le cas du groupe de Rommeluère et al.[109] qui observe cette transition à 3.309 eV dans un échantillon de ZnO obtenu par MOVPE et dopé azote. Ils émettent l'hypothèse que ce soit en fait une transition DAP mettant en jeu un complexe formé d'azote et de défauts du réseau. Cette idée n'est pas justifiée et semble douteuse du fait de la faible liaison aux phonons de cette transition. Dans un autre temps, l'équipe de Zhang et al. [126] a observé une transition à 3.315 eV dans des nano piliers de ZnO réalisés sur  $Al_2O_3$ . Il attribuent eux aussi cette raie à une transition DAP. Pour leur part ils justifient cela par l'observation de ce qu'ils pensent être la transition  $eA^{\circ}$  associée, cette idée n'est pas étayée par une étude en puissance montrant le décalage vers le bleu de la DAP ou une étude de la position en énergie de la supposée  $eA^{\circ}$  en fonction de la température. Ils en déduisent tout de même une énergie d'ionisation pour le donneur de 14 meV et pour l'accepteur de 107 meV. Le groupe de Pfisterer et al.[127] a étudié l'incorporation d'accepteurs liés à l'azote dans des poudres de ZnO. Ils observent eux aussi une luminescence à 3.307 eV et 3.292 eV, ce qui correspond approximativement à nos pics P1 et P2 qu'ils associent à des transitions DAP en se fondant sur le travail du groupe de Rommeluère et al.[109], sans pour autant faire avancer l'interprétation.

Une autre assignation récurrente pour la raie à  $\sim 3.31$  eV, est la  $eA^{\circ}$ . Par exemple, l'équipe de Hwang et al.[62] a étudié des échantillons de ZnO obtenus par RF magnétron sputtering et dopés au phosphore. Ils observent l'apparition d'une bande large à 3.310 eV qu'ils attribuent à

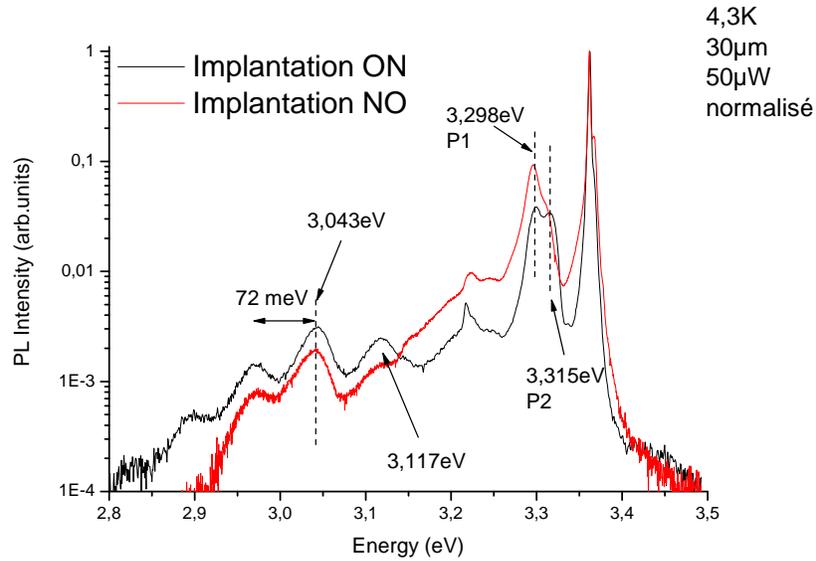


FIGURE 4.20: Comparaison des spectres PL d'un échantillon implanté ON et d'un autre implanté ON et recuit à 900°C pendant 15 minutes sous oxygène

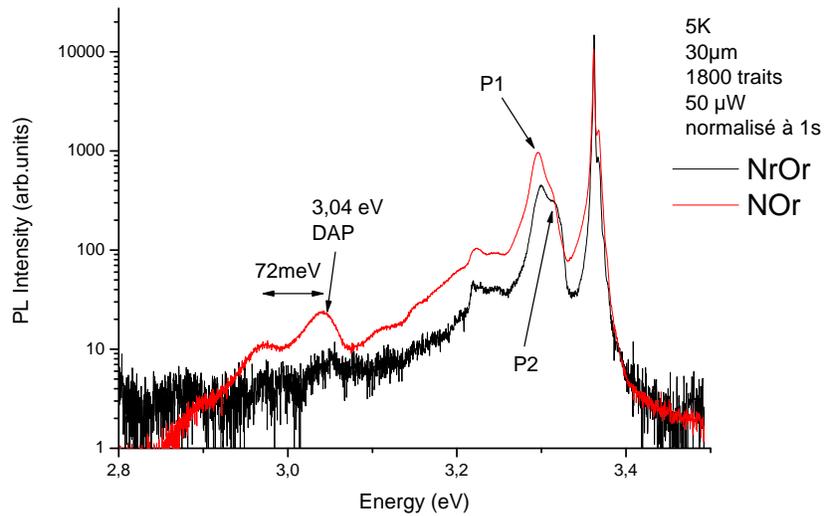


FIGURE 4.21: Effet de la position du recuit dans l'ordre des traitements : Comparaison entre un échantillon NrOr et NO

une  $eA^*$ , en plus d'une possible raie excitonique liée à des accepteurs à 3.355 eV et d'une DAP à 3.241 eV. L'attribution de la DAP est douteuse, le signal sortant à peine du bruit et celle de la  $eA^*$  est encore plus tendancieuse, une justification de cette attribution étant tout simplement absente. Qui plus est, l'énergie d'ionisation associée est de 127 meV alors que cette transition disparaît à partir de 100K ce qui semble aberrant. On peut de plus douter de la présence d'une  $eA^*$  dans ZnO à basse température, la quantité de donneurs dans ZnO étant généralement importante, le fait qu'ils mesurent un dopage de type p à la température ambiante pourrait

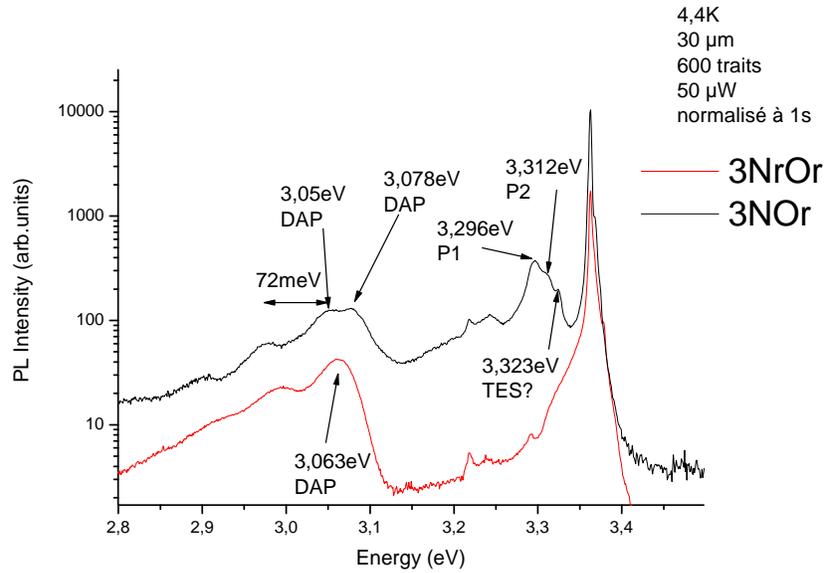


FIGURE 4.22: Influence de la quantité d'azote implanté conjointement à de l'oxygène

justifier ce fait mais l'absence de preuves tangibles (dispositif redresseur, électroluminescence...) nous fait penser à un artefact de mesure. Un autre groupe, celui de Travlos et al.[41], observe cette même luminescence à 3.311 eV dans des nano-colonnes de ZnO. A partir de l'évolution en température (à partir de 70K) de l'énergie de cette transition, ils l'attribuent à une transition de type  $eA^*$  avec une énergie d'activation de 123 meV. Ils montrent que cette luminescence est liée à un faible rapport Zn/O et quelle ne semble pas provenir de fautes d'empilement d'après leur mesures TEM.

Ce dernier point, la liaison de cette luminescence aux défauts et plus particulièrement aux fautes d'empilement a été mis en avant par le groupe de Thonke et al.[61]. En jumelant des expériences de cathodoluminescence à basse température avec des expériences de MET sur des échantillons de ZnO hétéroépitaxiés, ils ont mis en évidence que la luminescence à 3.314 eV provient de fautes d'empilement dans le plan c [61]. Ils rappellent tout d'abord, comme le signale le groupe de Taïnoff et al.[128], que cette luminescence à 3.31 eV peut être confondue avec la première réplique phonon de l'exciton libre A, qui doit se trouver dans une gamme d'énergie proche bien que distincte. On peut aussi attendre des recombinaisons liées à des excitons de surface dans cette gamme d'énergie. Cependant, l'observation de cette luminescence dans des échantillons extrêmement variés : nanostructures, échantillons dopés azote, phosphore, simplement contraints ou bien recuits, nous fait dire que la présence d'excitons de surface n'est pas l'hypothèse la plus crédible, tout comme un lien direct avec les dopants introduits le cas échéant. L'idée de ce lien avec des défauts étendus potentiellement présents dans tout les échantillons de ZnO semble une meilleure hypothèse.

On a pu remarquer que dans le cas de la luminescence à 3.31 eV, la littérature n'est pas arrivée à un consensus. Du fait de la variabilité des types d'échantillons et des énergies où cette luminescence est observée, on peut estimer que cette luminescence n'a peut être pas toujours la même origine. Cependant, les études que nous avons pu effectuer en corroborent une partie. Tout d'abord, comme nous l'avons dit précédemment, nous n'observons les pics P1 et P2 qu'après l'implantation d'oxygène; ceci vient appuyer ce qu'a pu observé le groupe de Travlos et al.[41], à savoir que la luminescence à 3.31 eV augmente lorsque le rapport Zn/O diminue.

Comme on pu le dire précédemment, la gravure de nos échantillons nous permet d'enlever la proche surface où, dans le cas d'une implantation d'azote, la quantité de défauts structuraux est très nettement inférieure à celle dans le reste de la zone implantée. Nous avons donc effectué des

mesures sur des échantillons avant et après gravure pour observer la différence de luminescence de ces deux zones. La figure 4.23 présente la comparaison des spectres fait sur un même échantillon implanté azote puis oxygène puis à nouveau azote (NON) et recuit à 900 °C avant et après enlèvement de la proche surface. On voit très clairement qu'avant l'enlèvement de la proche surface les pics P1 et P2 sont absents; alors qu'ils apparaissent lorsque l'on fait la gravure.

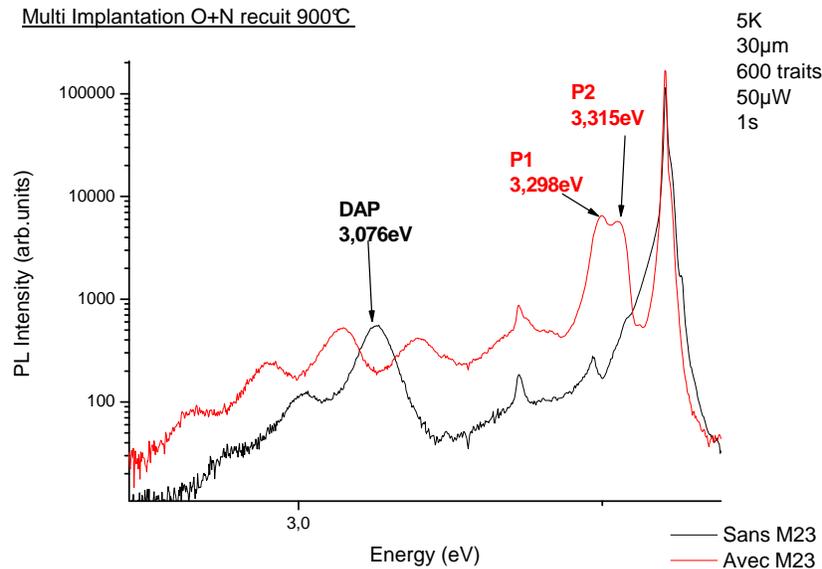


FIGURE 4.23: Comparaison des spectres d'un échantillon implanté NON et recuit avant et après gravure "M23"

Ceci nous a amené à abonder dans le sens du groupe de Thonke et al.[61], c'est-à-dire que les pics P1 et P2 seraient liés à la présence de défauts structuraux dans le matériaux. Thonke et al.[61] ont pu relier la luminescence à 3.31 eV aux fautes d'empilement dans le matériau; de notre côté nous avons cherché à reproduire ces expériences en couplant des mesures MET et de la cathodoluminescence en collaboration avec une équipe de l'école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL). Ces expériences n'ont pas été concluantes vraisemblablement du fait de la température de mesure trop importante ( $\sim 80$  K). Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. Mais ceci nous a permis de voir que la guérison des défauts après recuit dans des échantillons de ZnO implantés avec de l'oxygène et de l'azote, ne se fait pas de la même manière que dans des échantillons uniquement implantés avec de l'azote. La figure 4.24 nous montre les images MET d'un échantillon de ZnO implanté azote et recuit à 900 °C (a) et d'un échantillon implanté conjointement avec de l'oxygène et de l'azote (O+N). On peut voir que dans le cas d'une implantation O+N, contrairement à l'implantation d'azote seule, les défauts structuraux n'ont pas disparu de la proche surface. Le lien des raies P1 et P2 avec la présence de défauts structuraux n'est donc pas aussi simple qu'on avait pu l'imaginer dans un premier temps. Cependant, nous verrons dans la suite que ce lien semble être justifié.

Ne pouvant nous baser sur la littérature pour identifier la nature de ces transitions, nous avons réalisé à la fois une étude en température et une autre en puissance pour mieux comprendre ces transitions. Nous avons réalisé ces études sur l'échantillon dont nous avons présenté le spectre après gravure. Il s'agit d'un échantillon de ZnO commercial (Crystec) implanté NON et recuit 15 minutes à 900 °C sous O<sub>2</sub> puis gravé sur environ 100 nm. La figure 4.25 nous présente l'évolution du bord de bande en fonction de la température de mesure. On peut remarquer que, comme pour l'échantillon présenté par Przeździecka[125], le pic à 3.315 eV (noté chez nous P2) tient mieux en température que celui à 3.298 eV (P1) qui disparaît à partir de 40 K.

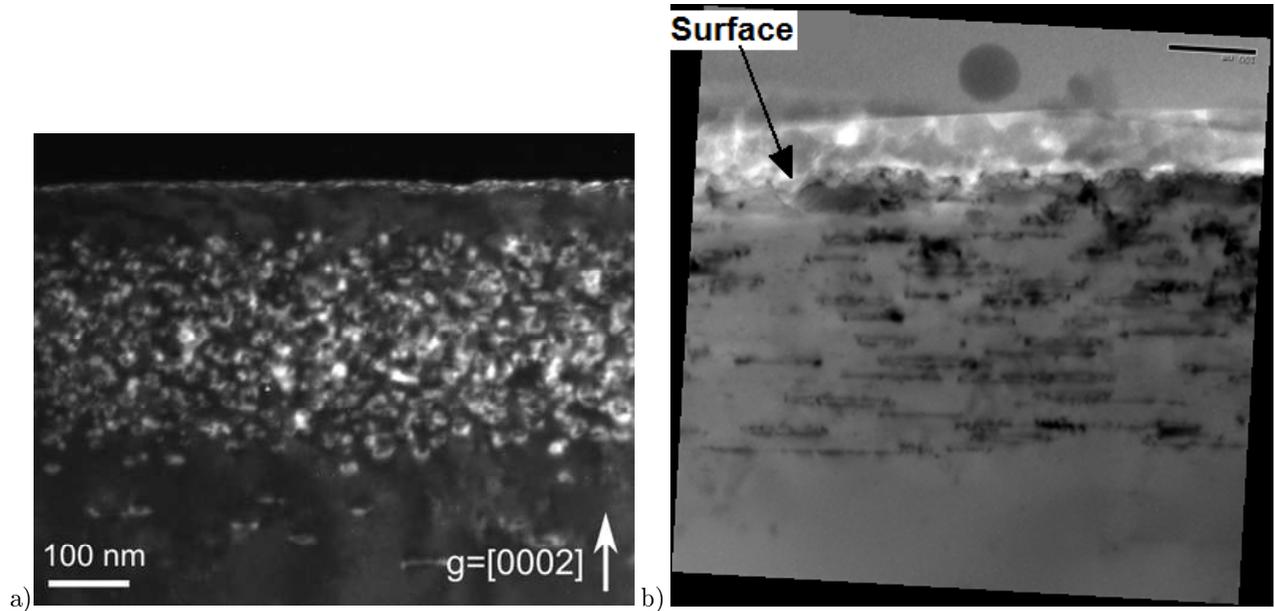


FIGURE 4.24: Comparaison des images MET d'échantillons de ZnO implantés a) azote ; b) oxygène et azote

Si on suit la position en fonction de la température du pic P2 comme sur la figure 4.26 ; on voit clairement que la position en énergie commence par augmenter jusqu'à 70 K, avant de diminuer comme on s'y attend dans le modèle classique. On parle d'évolution en forme de S qui est caractéristique d'une émission localisée qui se délocalise grâce à l'énergie thermique fournie au système. On observe généralement cela lorsqu'il y a des fluctuations d'alliages ou de contraintes. Dans notre cas, les contraintes semblent l'option la plus probable, ce qui vient appuyer l'idée que l'émission à 3.315 eV est localisée sur des défauts comme l'avance Thonke et al. [61].

De plus, ceci nous permet d'expliquer pourquoi on observe une énergie variable d'un échantillon à un autre (voire d'un point à un autre d'un même échantillon) pour P1 et P2, comme on peut le voir sur la figure 4.27 ; ceci est directement lié à la variation locale de contraintes autour des sites émettant cette luminescence. Et ceci nous permet de comprendre pourquoi nous n'avons pas réussi à reproduire l'expérience de Thonke et al., car nous avons réalisé nos mesures CL et MET à une température supérieure à 80K, température pour laquelle l'émission de P2 est déjà délocalisée et donc n'a plus de raison d'être directement liée à la position des fautes d'empilement.

Comme nous le disions plus haut, nous avons effectué une étude en puissance sur l'échantillon NON, suivant l'évolution de l'intensité des pics P1 et P2. La figure 4.28 vous montre ces évolutions sur une large gamme de puissance. À très forte puissance, on observe un plateau dans les deux cas qui correspond à la saturation des sites relatifs aux pics. Ce qui est plus inhabituel est le plateau que l'on peut observer entre 5 et 8 W/cm<sup>2</sup> ; il ne correspond pas à un artefact de mesure car il a pu être reproduit sur le même échantillon ainsi que sur au moins deux autres, avec cependant un comportement moins prononcé. Ce comportement inhabituel n'a jamais été rapporté dans la littérature et doit encore être interprété.

Dans les parties où l'intensité des pics P1 et P2 suit le comportement prévu, comme on a pu le détailler au chapitre 2, c'est à dire :

$$I(P) \propto P^k$$

le coefficient k est toujours strictement supérieur à 1 que ce soit pour P1 ou pour P2, ce qui est le signe de recombinaisons mettant en jeu des excitons. Cependant, la largeur à mi hauteur de ces transitions semble beaucoup trop importante pour correspondre à des transitions

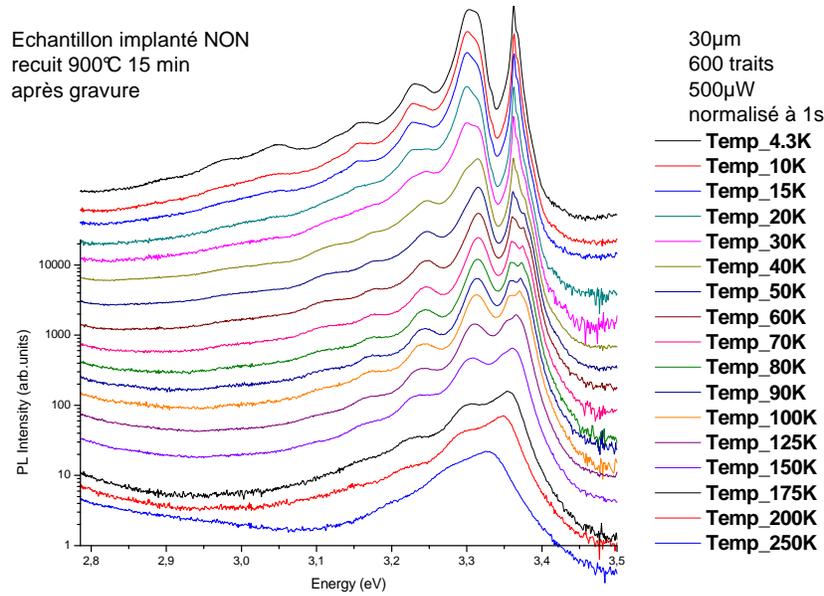


FIGURE 4.25: Évolution du spectre PL en fonction de la température d'un échantillon implanté NON recuit 900°C 15 minutes ; après gravure

excitoniques et correspondrait mieux à des transitions bande-niveau, vraisemblablement  $eA^*$ , mais comme on a pu le dire précédemment, il semble étrange d'en observer à basse température dans du ZnO (intrinsèquement riche en donneurs). On peut de plus remarquer que l'intensité de P2 croît plus vite que celle de P1, il y a donc probablement plus de sites P2 que P1.

Tout ceci nous amène à penser que P2 est une recombinaison probablement excitonique, liée à des défauts structuraux, potentiellement des fautes d'empilement, et à une forte présence d'oxygène dans le matériau. Pour ce qui est de P1, sa rapide disparition avec la température nous empêche d'être aussi catégorique quant à sa localisation sur des défauts, bien qu'on puisse la supposer. Toute fois, on ne peut pas appliquer le modèle classique de l'exciton lié à P1 et P2, car du fait de leur énergie, cela impliquerait des énergies de localisation des excitons énormes et de fait complètement aberrantes avec l'évolution de ces raies avec la température de mesure. Un modèle envisageable est le suivant : des défauts structuraux sur lesquels se fixent de l'oxygène créent des contraintes dans le matériau, qui induisent alors des puits de potentiel dans lesquels les excitons viennent se piéger. Mais pour expliquer la disparition avec la température de ces raies, il faudrait que dans l'environnement proche de ces défauts, il y ait des sites non radiatifs (probablement induit par l'implantation) qui pourraient s'activer avec la température et venir détruire la luminescence de ces excitons. Ce modèle simpliste n'explique en rien le plateau de puissance observé, et donc n'est pas entièrement satisfaisant.

Encore une fois, l'existence d'accepteurs directement liés aux espèces dopantes que nous avons introduites n'a pas pu être démontrée. Nous avons montré que la majeure partie des spectres liée à nos tentatives de dopage provient en fait de défauts que nous avons introduits lors des implantations. Quelques mesures effectuées sur des échantillons où nous avons drastiquement réduit la quantité d'espèce implantée, nous amènent à nous demander si une implantation trop conséquente ne risque pas de créer plus de défauts que ce que nous pouvons en corriger par recuit sans désactiver les accepteurs formés. Par exemple, la figure 4.29 présente le spectre d'une mono implantation d'azote recuit à plus basse température que précédemment, c'est à dire 600 °C.

On voit une luminescence à 3.236 eV suivie de 3 répliques phonons. Cette luminescence possède la forme caractéristique attendue pour une transition DAP, elle est de plus précisément à l'énergie donnée par la littérature pour une DAP liée à l'azote en site oxygène[7]. La figure 4.30

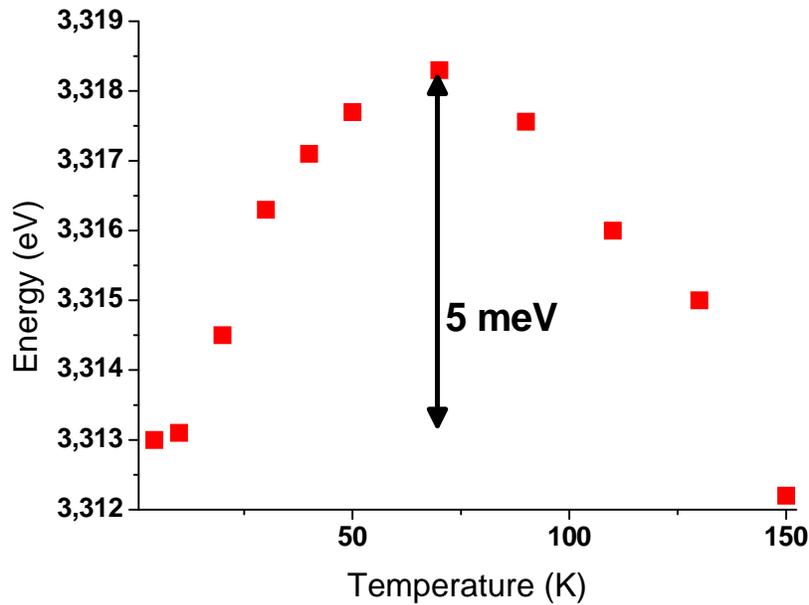


FIGURE 4.26: Évolution de l'énergie de P2 en fonction de la température

nous montre l'évolution avec la température de ce spectre. Il est à noter que l'intensité de luminescence est faible, preuve que l'intégralité des défauts liés à l'implantation n'a pas été corrigée. On voit que l'émission de la ZPL à 3.236 eV à 5 K, semble se décaler et s'élargir avec l'augmentation de la température de mesure. Il semblerait en fait qu'il s'agisse de l'apparition d'une transition située à environ 20 meV plus haut en énergie; on serait donc tenter de l'attribuer à la recombinaison  $eA^{\circ}$  liée à la DAP à 3.236 eV.

En suivant la position du maximum en fonction de la température et en simulant les comportements avec les équations relatives à une DAP et à une  $eA^{\circ}$  comme sur la figure 4.31, on obtient une valeur plus précise pour la possible énergie d'activation du donneur : 26 meV. Cela nous permet de déduire une énergie d'activation pour l'accepteur (toujours dans le cas où la transition à 3.236 eV est une DAP liée à la possible  $eA^{\circ}$  qu'on voit apparaître avec la température) de 175 meV, ce qui est dans la gamme d'énergie d'activation attendue pour  $N_O$ .

Pourtant, l'absence de décalage de la bande à 3.236 eV avec l'augmentation de la puissance d'excitation, comme on peut le voir sur la figure 4.32, nous fait douter de l'attribution de cette bande à une transition DAP. Il est à noter que la gamme de la puissance d'excitation observée n'est peut être pas suffisante pour observer un tel phénomène.

Il nous a été impossible de reproduire cet échantillon. Toutefois, ces résultats attirent notre attention sur la possible nécessité de réduire le bilan thermique de nos échantillons si nous voulons obtenir un dopage de type p avec l'azote.

Ce que l'on peut conclure de nos essais d'implantation d'azote, c'est que l'obtention d'un dopage de type p par cette voie sera très difficile. Même si nous avons pu observer la présence d'accepteurs grâce à des émissions DAP dans les échantillons implantés avec de l'azote, nous avons pu montrer que ces accepteurs ne proviennent pas de l'azote que nous avons implanté. De plus, ces accepteurs sont instables thermiquement et la gamme de température de recuit permettant de les observer est très réduite.

Nos essais d'implantation d'oxygène conjointement à de l'azote, pour contourner le problème de l'auto-compensation, n'ont pas non plus été couronnés de succès. La présence d'accepteurs a pu être mise en évidence par la présence de DAP, mais ces dernières semblent correspondre à celles observables dans des implantations d'oxygène seul. Le lien entre l'azote et ces accepteurs

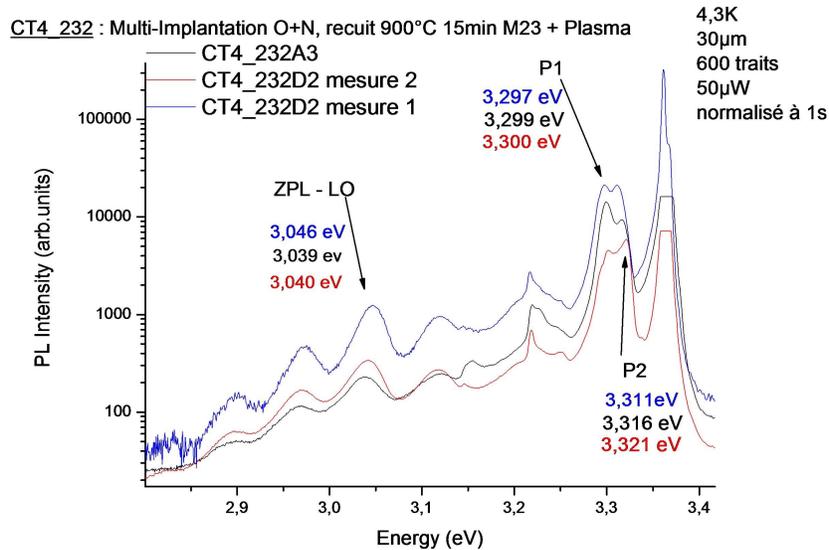


FIGURE 4.27: Spectres PL de plusieurs échantillons implantés ON, montrant la variabilité des énergies auxquelles on peut observer P1 et P2

n'est donc pas faisable. Qui plus est, l'augmentation de la quantité de matière implantée vient créer des défauts structuraux qui ne sont pas corrigés par le recuit de guérison et donnent lieu aux raies P1 et P2. La nature de ces raies n'est pas une certitude pour l'instant ; on a pu présenter des arguments allant dans le sens de l'hypothèse d'une émission excitonique liée, mais aussi dans celui d'une  $eA^{\circ}$ , ainsi que des arguments mettant en doute ces deux assignations. La question de leur nature reste donc ouverte, mais on a pu montrer qu'elles étaient liées à une forte concentration d'oxygène dans le matériau.

La réduction de la quantité de matière implantée semble avoir donné des résultats plus probants avec une DAP qu'on pense pouvoir relier à l'azote, cependant la faible luminescence et l'impossibilité de reproduire ce résultat sont de mauvais présages quant à la possible obtention d'un type p par cette méthode.

L'implantation ionique d'azote comme nous l'utilisons aujourd'hui, même conjointe à de l'oxygène, semble donc vouée à l'échec.

#### 4.2.4 Les autres pistes : le dopage à l'arsenic par diffusion et implantation

En parallèle de nos essais de dopage avec de l'azote, nous avons réalisé quelques essais avec un autre élément pressenti pour le dopage p du ZnO, à savoir l'arsenic. Nous allons tout d'abord nous intéresser aux tentatives de dopage de nanofils de ZnO par diffusion qui ont montré des résultats encourageants. Nous nous pencherons ensuite sur les essais de dopage de substrats que nous avons réalisés pour mieux comprendre les phénomènes à l'oeuvre.

##### Le dopage de nanofils de ZnO avec de l'arsenic

Parmi les intérêts notables des nanofils on trouve leur bonne qualité cristalline et la quasi absence de défauts étendus, de ce fait l'implantation ionique ne semblait pas la meilleure solution de dopage du fait de la formation des défauts qu'elle induit. Une des solutions que nous avons envisagées a été le dopage par diffusion d'arsenic depuis une silice. Ayant déjà observé l'exodiffusion du zinc dans la silice au paragraphe 3.4.2, cette méthode nous permettait à la fois d'introduire de l'arsenic dans notre matériau et de former les lacunes de zinc nécessaires à la formation des complexes  $As_{Zn} - 2V_{Zn}$  qui sont supposés créer des états accepteurs comme

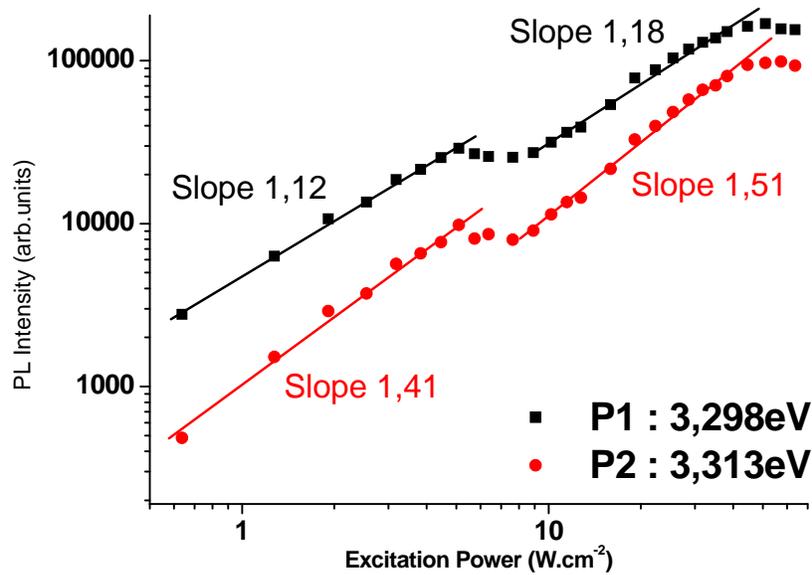


FIGURE 4.28: Évolution avec la puissance d’excitation de l’intensité de P1 et P2

on a pu le dire au paragraphe 4.2.1. Le process qui a été mis en oeuvre et qui est détaillé schématiquement sur la figure 4.33 est le suivant :

1. Croissance de nanofils de ZnO sur substrat de saphir.
2. Dépôt de silice par CVD puis polissage et gravure ionique réactive (RIE) pour “remplir” l’écart entre les nanofils à moitié.
3. Dépôt d’une couche de silice contenant de l’arsenic par CVD suivi d’une gravure RIE pour dégager le haut des nanofils.
4. Recuit pour former les lacunes de zinc et introduire l’arsenic dans le matériau par diffusion.

Des mesures de microscopie de capacitance en balayage (SCM), qui permettent de mesurer localement la capacité entre une pointe AFM et un point d’un échantillon, nous ont permis de mettre en évidence un dopage de type p dans les nanofils comme on peut le voir sur la figure 4.34.

Ces résultats encourageants nous ont amené à réaliser une diode en déposant des contacts semi transparents à la surface de l’échantillon comme on peut le voir sur la figure 4.35.

Ceci nous a permis de mettre en évidence l’électroluminescence de certains fils, la figure 4.36 nous montre à la fois les spectres d’électroluminescence pour différents courants d’injection ainsi que le positionnement de cette luminescence sur la diode.

Comme on peut le voir, cette électroluminescence ne se fait pas de manière homogène sur l’échantillon, certains fils ne luminescent pas et tous les fils qui électroluminescent ne le font pas avec la même intensité. Donc, même si un dopage de type p a été obtenu, les effets à l’oeuvre dans le matériau ne sont pas encore parfaitement compris et maîtrisés.

La figure 4.37 nous présente le bord de bande de l’échantillon de nanofils de ZnO dopé As par diffusion, on peut y voir que la partie relative aux D°X du bord de bande présente un maximum à 3.3584 eV dont l’origine n’a pas pu être identifiée. De plus cette luminescence présente une largeur à mi hauteur importante, signe d’une dégradation des nanofils lors du recuit de diffusion. Ceci a été vérifié en effectuant un recuit prolongé, on observe alors la disparition des nanofils. L’autre caractéristique de ce spectre par rapport à celui d’un échantillon de nanofils de ZnO non dopés est la présence d’une émission large centrée autour de 3.328 eV. Bien que se trouvant dans la gamme d’énergie où on attend les émissions TES, cette luminescence présente une bien

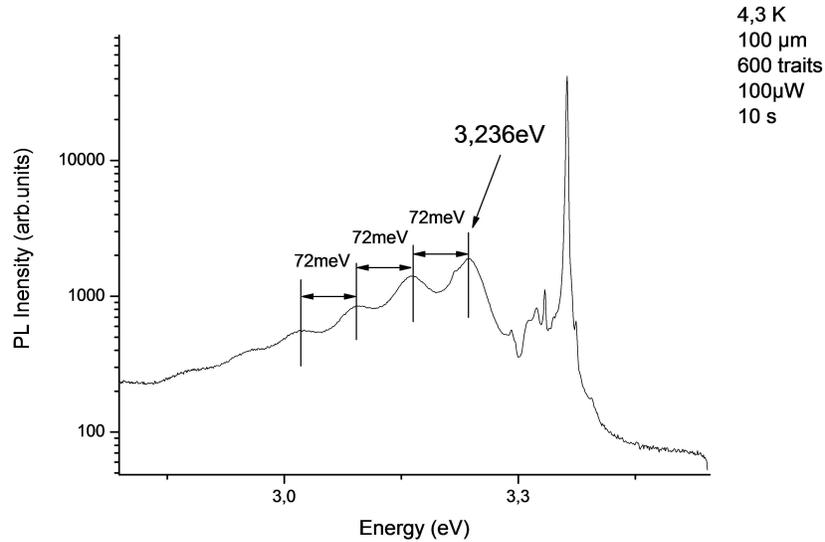


FIGURE 4.29: Spectre basse température d'une mono-implantation d'azote recuit à 600°C 15 minutes sous O<sub>2</sub>

meilleure tenue en température ce qui nous fait écarter cette hypothèse. Nous nous intéresserons plus avant à cette luminescence dans le prochain paragraphe.

### Le dopage de substrats à l'arsenic

Encouragé par ce premier résultat de dopage p, nous avons cherché à le reproduire sur des substrats de ZnO commerciaux. Les essais de dopage de substrats par diffusion se sont avérés infructueux, l'arsenic ne migrant pas assez vite par rapport à l'exodiffusion du zinc qui peut entraîner la destruction du matériau. Nous avons donc essayé d'introduire l'arsenic par implantation ionique. La figure 4.38 nous présente le spectre d'une multi-implantation d'arsenic dans un substrat de ZnO commercial Crystec recuit pendant 15 minutes à 900°C sous atmosphère d'oxygène, ainsi qu'un agrandissement du bord de bande. Ce spectre correspond à celui d'un échantillon non implanté, à l'intensité près, hormis un épaulement à 3.336 eV. Il semble que, sans la présence d'une forte concentration de lacunes de zinc, l'arsenic ne forme pas de site optiquement actif dans ZnO.

Nous avons donc décidé de former des lacunes de zinc dans notre matériau en déposant une couche de silice en surface en recuisant les échantillons pour exodiffuser du zinc. Nous nous sommes intéressé à savoir si une exodiffusion préalable à l'implantation d'arsenic avait une importance sur le spectre PL, ou si le recuit de guérison des défauts d'implantation était suffisant. La figure 4.39 nous présente les spectres PL de deux échantillons sur lesquels on a préalablement déposé une couche de silice de 200 nm. Dans le cas de l'échantillon A, on a ensuite effectué les implantations d'arsenic à des énergies choisies pour obtenir un profil plat d'implantation puis un recuit de 15 minutes sous oxygène à 900°C. Dans le cas de l'échantillon B, on a préalablement aux implantations, réalisé un recuit d'exodiffusion d'une nuit sous oxygène à 800°C.

On peut voir que les spectres des deux échantillons sont très similaires. La luminescence visible est dominée par une seule composante de forme gaussienne centrée à 1.96 eV, ceci correspond à la bande à 2 eV que nous avons identifiée comme provenant probablement des lacunes de zinc dans le paragraphe 3.4.2, et est cohérent avec l'exodiffusion du zinc dans la silice. Pour ce qui est du bord de bande, il est dominé par une D°X relativement large correspondant probablement à la D°X liée à l'aluminium, la liaison aux phonons est très faible et l'exciton libre à peine discernable ce qui indique que la qualité du matériau s'est dégradée. Dans les deux cas on

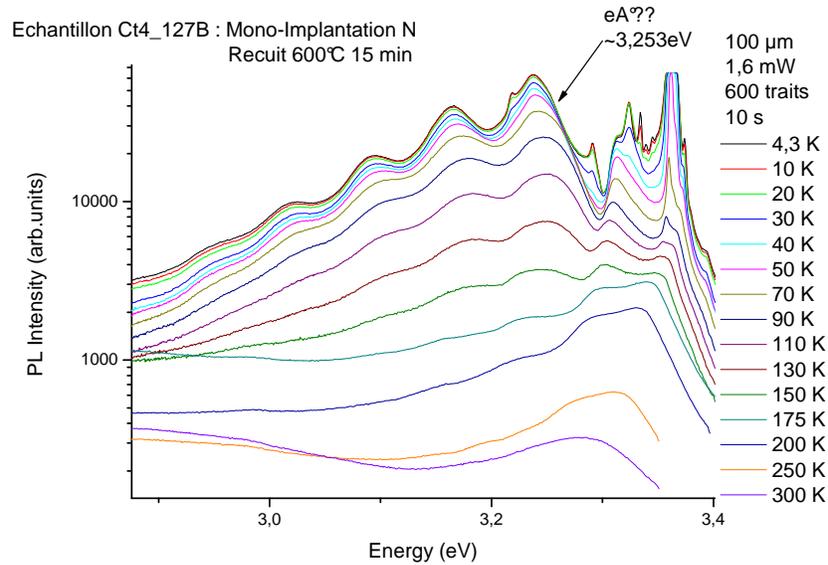


FIGURE 4.30: Évolution du spectre de l'échantillon mono implanté azote recuit 600°C avec la température de mesure

observe l'apparition d'une émission, que nous noterons A, centrée à 3.326 eV avec un épaulement à environ 3.337 eV. L'émission A ressemble à celle observée dans les nanofils dopés arsenic par diffusion. Elle se situe dans la gamme d'énergie où on attend les transitions TES, cependant il est rare d'en voir dans des matériaux où l'émission des excitons liés est aussi peu intense et mal définie. De plus si on s'intéresse à l'évolution avec la température de ces spectres, comme c'est fait sur la figure 4.40, on voit que la luminescence A est observable jusqu'à 150 K alors que l'émission de transitions TES disparaît généralement à partir de 50 K.

Si on suit l'intensité du pic A avec la température, comme c'est fait sur la figure 4.41 a), on peut extraire une énergie d'activation de 22 meV pour cette émission. La figure 4.41 b) nous présente l'évolution de l'intensité de la luminescence A et de l'émission des D°X avec la puissance d'excitation en deux points de l'échantillon A. En utilisant la formule qu'on a pu voir au chapitre 2 de l'intensité de la luminescence en fonction de la puissance d'excitation, on extrait un coefficient  $k$  autour de 1.15 pour la luminescence A et pour les D°X, ce qui fait penser que la luminescence A correspond à une émission excitonique liée. Pourtant l'importante largeur à mi hauteur de cette émission nous fait douter de ce fait. De plus si on applique la loi de Haynes à cette émission (en supposant quelle soit excitonique et provienne d'un donneur neutre), on devrait obtenir une énergie d'activation d'environ 150 meV, si on utilise les coefficients paragraphe 2.2.2. Ces différents points nous font douter de l'origine excitonique de cette luminescence.

Pour essayer de mieux comprendre l'origine de la luminescence que nous avons nommée A, nous avons cherché à graver la silice après recuit pour s'affranchir de possibles interférences liées à cette couche. La figure 4.42 nous présente les spectres en différents points d'un échantillon sur lequel une couche de silice a été déposée avant les implantations d'arsenic. On a ensuite recuit l'échantillon pendant 5 minutes à 900 °C avant de graver la couche de silice.

On voit que l'intensité de la luminescence de cet échantillon n'est pas homogène, bien qu'on retrouve sensiblement les mêmes pics. Ceci provient peut être d'un problème de maîtrise du procédé de gravure de la silice ou bien de l'agglomération de défauts non radiatifs. Nous avons choisi d'effectuer de plus amples mesures sur le point 1 car il présentait la luminescence la plus forte. La figure 4.43 nous présente le détail de son bord de bande. Dans ce cas, le bord de bande est mieux défini et plus intense que ceux des échantillons que nous avons présenté préalablement dont la couche de silice n'avait pas été gravée. On observe une émission à 3.333 eV qui pourrait

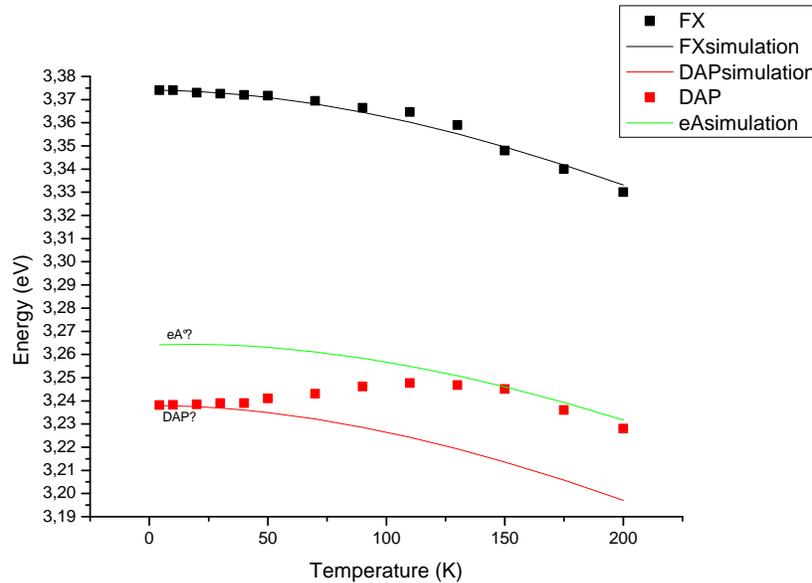


FIGURE 4.31: Simulation de la position en énergie de la raie DAP hypothétique

correspondre à la raie Y, une autre à 3.322 eV qui pourrait correspondre à l'émission A, mais qui est beaucoup plus fine que celle que nous avons pu observer dans les précédents échantillons. On voit l'apparition de deux nouvelles transitions larges et peu intenses, la première centrée à 3.236 eV et la seconde à 3.106 eV. Une mesure en fonction de la puissance d'excitation a permis de montrer le décalage vers le bleu de l'émission à 3.106 eV, ce qui nous fait l'attribuer à une transition DAP. L'émission à 3.236 eV quant à elle ne bouge pas avec l'augmentation de la puissance d'excitation.

Nous nous sommes ensuite intéressé à l'évolution de ce spectre avec la température de mesure. La figure 4.44 nous présente l'évolution du bord de bande de l'échantillon entre 4 K et 130 K. On voit que l'émission à 3.322 eV n'est plus observable pour une température supérieure à 70 K. L'émission à 3.333 eV est, quant à elle, toujours observable à 130 K. Ceci est comportement bien différent de celui de la raie Y qui disparaît avant 40 K. De plus, l'émission à 3.333 eV à un comportement en température peu commun, son intensité commence par diminuer jusqu'à 90 K, puis elle augmente jusqu'à 130 K avant de diminuer à nouveau et de disparaître. Ce comportement a pu être observé dans d'autres matériaux (par exemple dans GaAs et ZnS) et est appelé un "negative thermal quenching" (NTQ). H. Shibata a proposé un modèle théorique pour permettre de modéliser cet effet[129], il suppose que dans l'environnement proche du site dont l'émission présente un NTQ, il se trouve un ou plusieurs défauts non radiatifs peu profonds (par rapport au niveau de l'émission présentant un NTQ) qui vont s'ioniser avec la température et les charges ainsi délocalisées vont être capturées par le site ce qui a pour effet d'augmenter son émission radiative. Une fois les sites non radiatifs dépeuplés de leurs porteurs, l'émission reprend un comportement "normal" et son intensité diminue avec l'augmentation de la température. L'origine de ces sites non radiatifs dans notre matériau n'est pas clairement identifiée, ces sites ont probablement été formés par des défauts liés à l'implantation ionique. Ils sont le signe d'un problème de maîtrise de notre procédé de dopage, et une étude plus approfondie est nécessaire si on veut pouvoir en réduire le nombre.

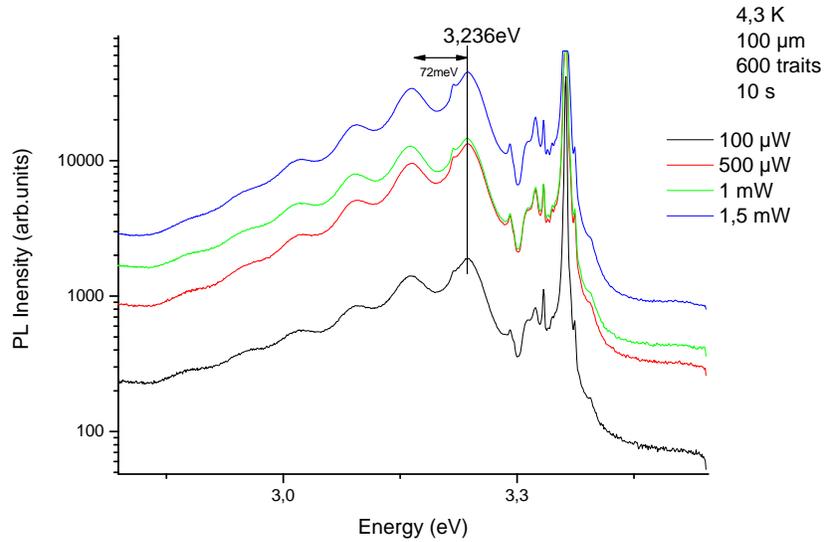


FIGURE 4.32: Évolution du spectre de l'échantillon mono implanté azote et recuit à 600°C avec la puissance d'excitation

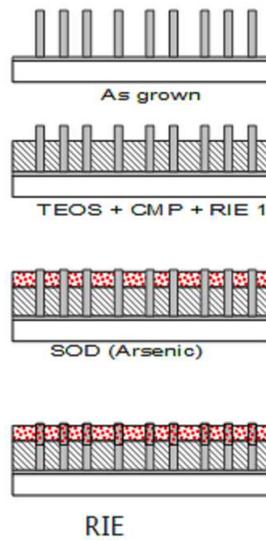


FIGURE 4.33: Schémas du process de dopage de nanofils de ZnO par diffusion

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressé au dopage du ZnO, et en particulier au dopage p car il reste encore à ce jour le principal verrou technologique à l'utilisation de ce matériau pour la réalisation de DELs.

Dans un premier temps nous avons cherché à identifier quelles étaient les causes probables empêchant l'obtention de ce dopage p. Nous avons vu qu'avant même de se poser la question de la formation d'accepteurs dans ZnO, il fallait traiter le problème de la compensation et du dopage intrinsèque de type n observé dans le ZnO. Nous nous sommes intéressés aux défauts intrinsèques de type donneur, à savoir  $V_O$ ,  $Zn_i$  et  $Zn_O$  et à leur participation ou non à la

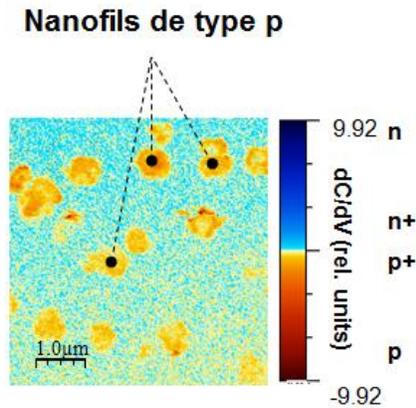


FIGURE 4.34: Mesures SCM de nanofils de ZnO : mise en évidence d'un dopage de type p

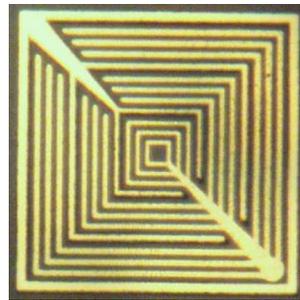


FIGURE 4.35: Contacts semi transparents déposés sur un échantillon de nanofils de ZnO dopés As par diffusion

conduction de type n. Nous avons pu voir que  $\text{ZnO}$  possède une énergie de formation si grande que son influence sur la conduction peut être négligé;  $\text{Zn}_i$  présente une énergie d'ionisation faible qui fait qu'il pourrait participer à la conduction de type n, ceci est à modérer du fait de sa faible énergie de migration, on a donc de bonnes chances de le retrouver complexé avec d'autres défauts plutôt que seul;  $\text{V}_\text{O}$  donne lieu à des niveaux trop profonds pour participer à la conduction de type n, mais sa faible énergie de formation, spécialement quand on s'approche d'un dopage de type p, en fait un excellent candidat pour la compensation. On a pu voir aussi que des impuretés provenant des différentes méthodes de croissance participent à la conduction de type n. Les principales sont Al, Ga, In et H, ces différentes impuretés donnent lieu à des raies PL bien identifiées dans ZnO, ce qui facilite leur étude. L'hydrogène étant un cas particulier, car il peut s'introduire dans le matériau après la croissance. La purification des échantillons dans l'optique du dopage p est une voie que nous n'avons pas étudiée ici mais qui fait partie des axes de travail du laboratoire.

Ayant identifié les lacunes d'oxygène comme participant à la compensation d'un dopage p, nous avons cherché à en réduire la concentration par deux moyens, le recuit sous oxygène et l'implantation d'oxygène. Ces deux méthodes nous ont permis d'observer la disparition de la luminescence visible que nous avons reliée aux lacunes d'oxygène dans le chapitre 3. Dans le cas de l'implantation d'oxygène, nous avons pu voir l'apparition de transitions DAP sur les spectres PL des échantillons, ainsi que les raies P1 ( $\sim 3.3$  eV) et P2 ( $\sim 3.31$  eV). Ces différentes raies proviennent des défauts créés par l'implantation ionique jumelés à la forte concentration d'oxygène dans le matériau. L'origine exacte des transitions DAP reste encore à déterminer.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'implantation d'azote, élément présenté comme un des meilleurs candidats pour le dopage p du ZnO. Les implantations d'azote seul nous ont permis de mettre en évidence la présence d'accepteurs avec une énergie d'ionisation de

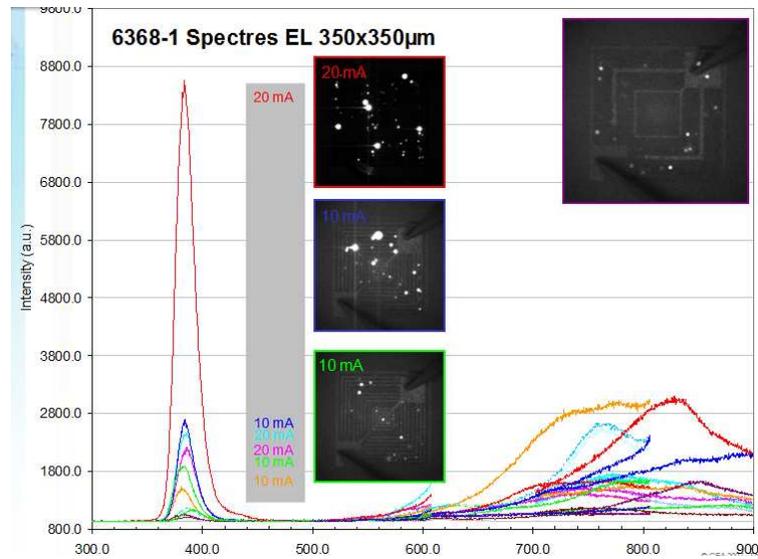


FIGURE 4.36: Spectres d'électroluminescence d'un échantillon de nanofils de ZnO dopés As par diffusion pour différents courants d'injection ainsi que le positionnement de cette luminescence sur la diode

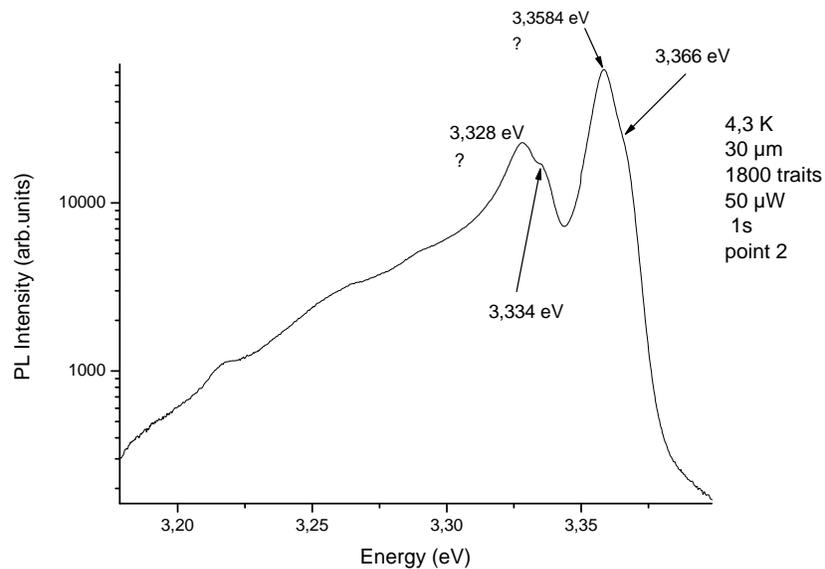


FIGURE 4.37: Bord de bande d'un échantillon de nanofils de ZnO dopé As par diffusion

quelques 320 meV grâce à des transitions DAP autour de 3.09 eV. L'activation de ces accepteurs est intimement liée au recuit de guérison. Nous avons pu mettre en évidence un optimum pour une température de recuit de 900 °C, mais cette étude nous a permis de conclure que les accepteurs ainsi formés, en plus d'être thermiquement instables, ne sont pas liés à la présence d'azote dans notre matériau mais vraisemblablement aux défauts créés par l'implantation ionique.

Nous avons ensuite choisi de co-doper nos échantillons avec de l'azote et de l'oxygène, pour essayer de réduire l'impact des lacunes d'oxygène sur le possible dopage p. En implantant une forte quantité d'azote et en effectuant un recuit avant d'implanter de l'oxygène, on a pu voir que

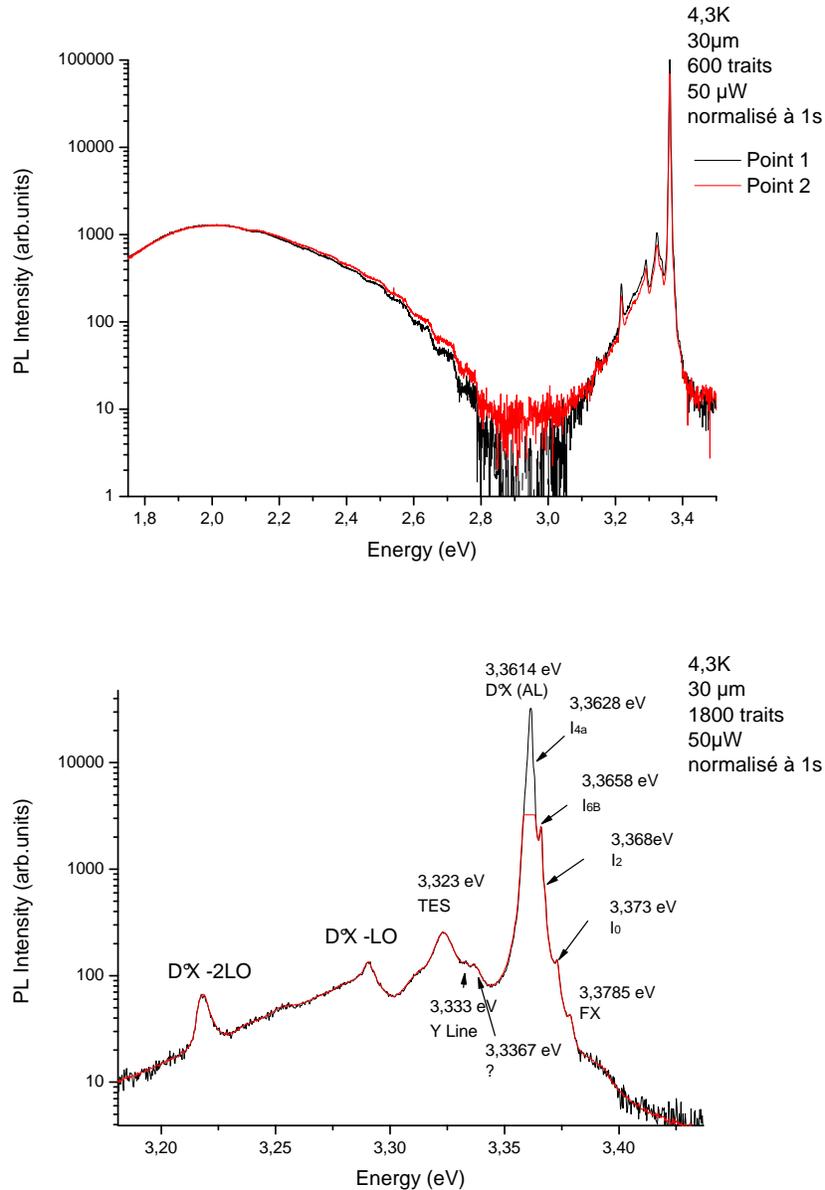


FIGURE 4.38: Spectre PL d'un substrat de ZnO implanté As et recuit pendant 15 minutes sous oxygène

notre matériau se comportait comme si seulement de l'azote avait été implanté. Il y a donc une concurrence entre l'azote et l'oxygène pour l'occupation des sites. Nous avons étudié en détail les raies situées dans la gamme d'énergie 3.29 eV - 3.32 eV. L'émission dans cette gamme d'énergie a été un sujet d'étude pour de nombreux groupes de recherche. De nombreuses hypothèses ont été avancées quant à son origine et sa nature. Nous avons pu montrer qu'elles sont liées à une forte concentration d'oxygène, et vraisemblablement localisées sur des défauts. La nature exacte de ces transitions reste encore sujet à débat. Les différentes raies qui ont été induites par la co-implantation ne proviennent pas de la présence de l'azote que l'on voulait utiliser comme dopant, de plus aucun type p n'a pu être mesuré d'un point de vue électrique.

Ceci nous a amené à chercher à réduire la quantité de défauts créés par nos procédés de

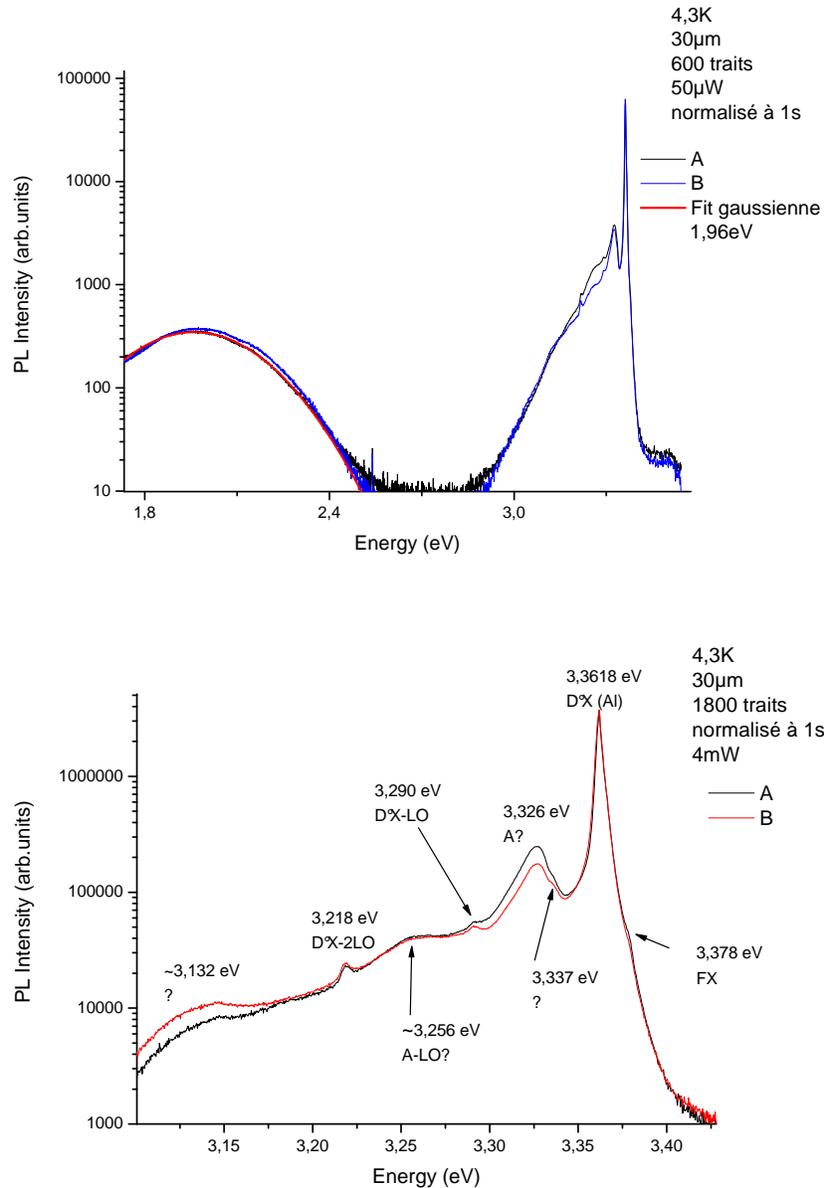


FIGURE 4.39: Spectres PL de deux substrats Crystec recouverts de silice puis multi implantés avec de l'arsenic et enfin recuits à 900 °C pendant 15 min sous O<sub>2</sub>, l'échantillon B a en plus subi un recuit d'exodiffusion d'une nuit à 800 °C sous O<sub>2</sub> avant implantation.

dopage et le bilan thermique de nos échantillons. La mono-implantation d'azote a donné un résultat encourageant en ce sens qu'on a enfin pu observer la présence d'accepteur lié à l'azote implanté. Toutefois, ceci ne semble pas une méthode exploitable pour l'obtention d'un dopage de type p, car, même si on arrivait à reproduire ce résultat, le dopage serait faible du fait du peu d'espèces implantées.

Tout ceci met en avant les difficultés de l'implantation ionique pour l'obtention d'un dopage p avec de l'azote.

Finalement, nous nous sommes intéressé à l'arsenic en tant que dopant. Cela a donné des résultats prometteurs quant à la réalisation d'un dopage p dans le ZnO. En introduisant l'arsenic

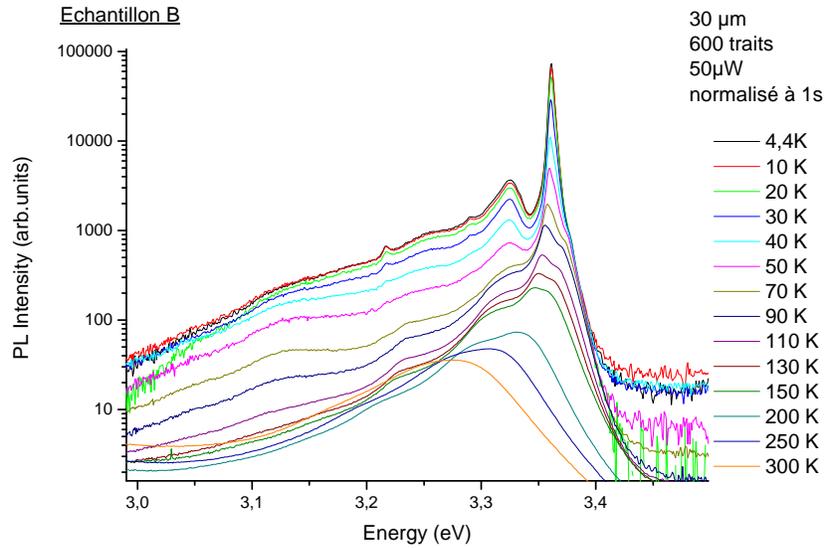
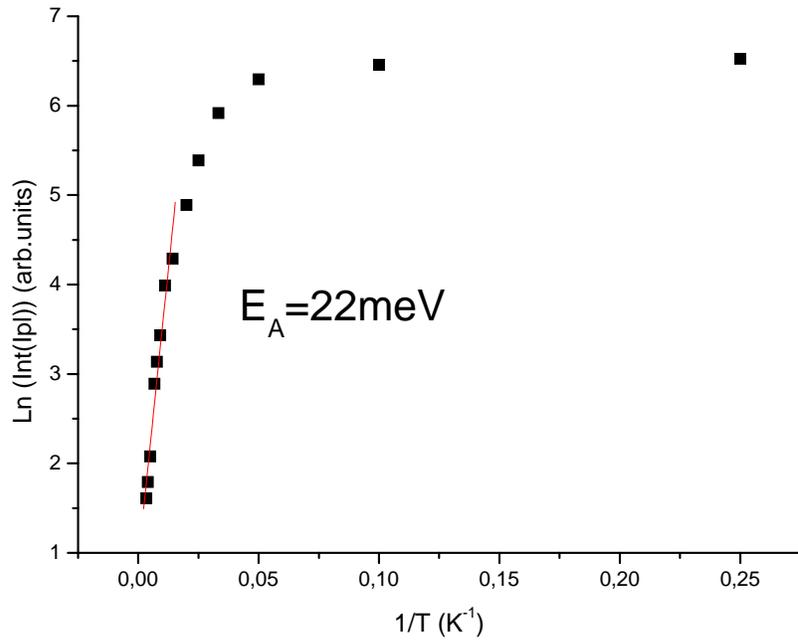


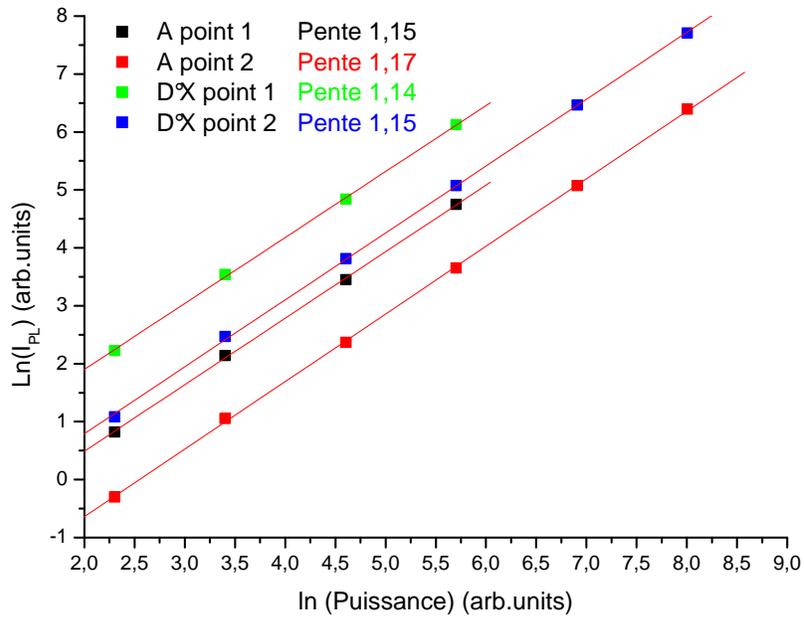
FIGURE 4.40: Évolution en température du spectre PL de l'échantillon B : substrat Crystec ayant reçu un dépôt de silice avant d'être recuit une nuit à 800°C puis implanté avec de l'arsenic et à nouveau recuit à 900°C pendant 15 min

par diffusion dans des nanofils de ZnO, conjointement à l'exodiffusion de zinc et donc la formation de lacunes, on a pu mettre en évidence un dopage de type p et le vérifier en réalisant des diodes électroluminescentes en ne dopant p que le haut des nanofils. Cependant, tous les nanofils traités ne présentent pas le même comportement.

Dans le cadre de nos essais de dopage sur des substrats, le dopage par diffusion n'ayant pas été efficace, nous avons cherché à introduire l'arsenic par implantation ionique, avec tous les problèmes que l'on a pu voir dans le cadre de l'étude du dopage à l'azote. On a pu mettre en évidence la nécessité de former des lacunes de zinc pour observer un effet de l'implantation d'arsenic. Mais cet effet, qui se caractérise grossièrement par l'apparition d'une émission à 3.325 eV, n'est pas encore compris et plus de mesures sont nécessaires. Par exemple, on pourrait envisager de passer les échantillons dopés arsenic dont on a gravé la couche de silice en cathodoluminescence pour essayer de voir si l'inhomogénéité des spectres PL observée macroscopiquement s'explique microscopiquement.



a)



b)

FIGURE 4.41: Évolution de l'intensité de l'émission A avec : a) la température ; b) la puissance d'excitation

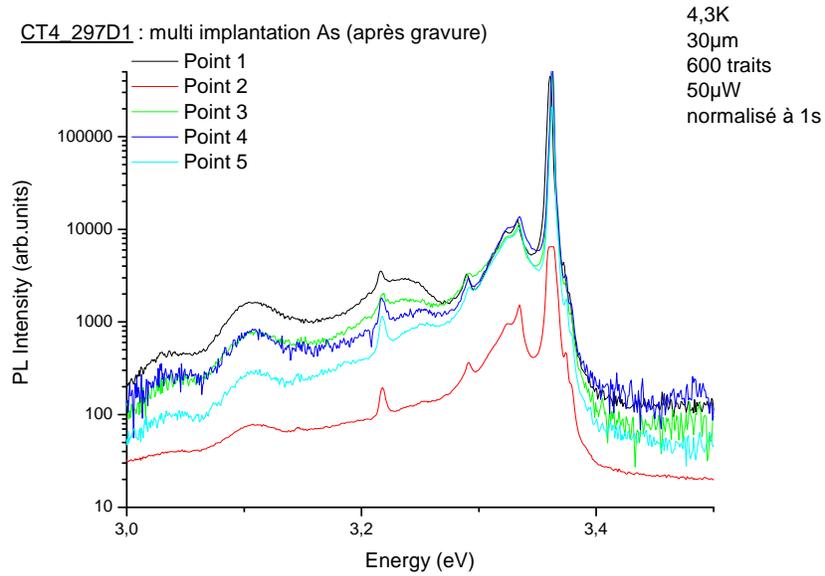


FIGURE 4.42: Spectres PL en différents points d'un échantillon sur lequel une couche de silice a été déposée avant les implantations d'arsenic, on a ensuite recuit l'échantillon pendant 5 minutes à 900°C et enfin la couche de silice a été gravée

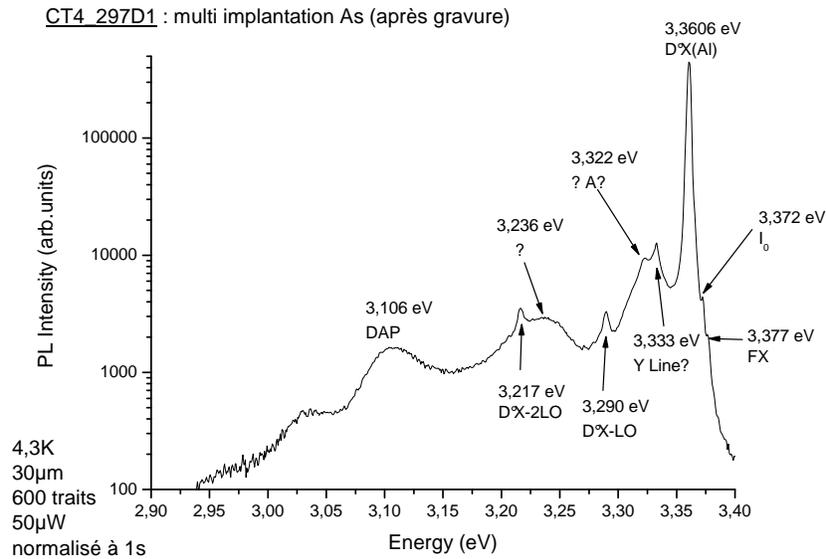


FIGURE 4.43: Bord de bande de l'échantillon implanté arsenic après gravure de la silice au point de plus forte luminescence

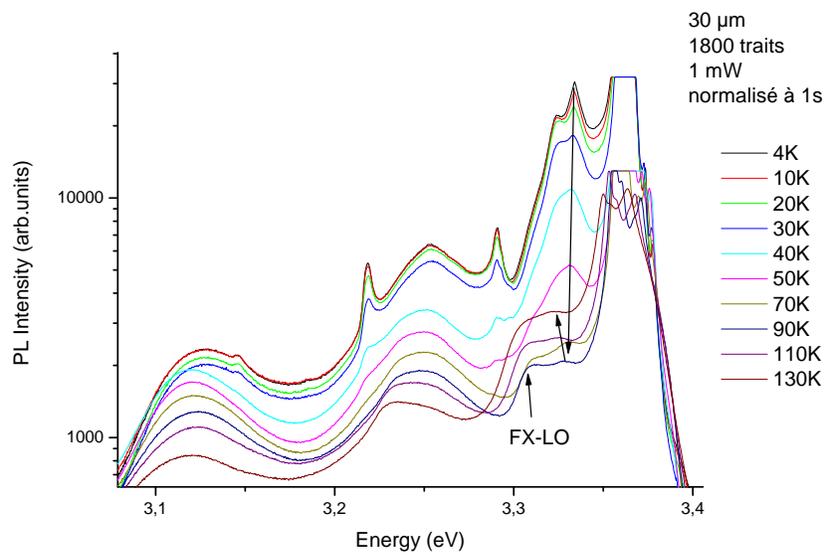


FIGURE 4.44: Évolution avec la température du bord de bande d'un échantillon dopé As par implantation après gravure de la couche de silice

# Conclusions et perspectives

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet de ressourcement mené au LETI dans le cadre du dispositif Carnot. L'objectif était de mettre en place des technologies originales qui permettraient de contourner les verrous actuels des DELs à base de GaN. L'utilisation du ZnO comme matériau de remplacement a été une des voies suivies durant ce projet. L'étude des propriétés optiques de ce matériau a été le sujet central de cette thèse.

Le premier chapitre nous a permis de faire un tour rapide des différentes propriétés du ZnO, que ce soit d'un point de vue cristallin, électrique ou bien encore optique. Ceci nous a de plus permis de détailler les différentes techniques de croissance et les différentes utilisations qui sont faites aujourd'hui de ce matériau. Nous avons pris le temps de détailler les résultats les plus probants d'électroluminescence de ZnO et de réalisations de diodes à partir de ce matériau.

Pour pouvoir comprendre pleinement les interprétations et autres discussions physiques qui ont fait l'objet de ce travail, il était nécessaire d'avoir une bonne connaissance des théories relatives à la luminescence dans les matériaux semi-conducteurs. Le second chapitre s'est attelé à cette tâche. On a pu y trouver la description d'un montage expérimental de photoluminescence ainsi que la précision que l'on peut en attendre en fonction de ses caractéristiques techniques. Les théories sur la luminescence des matériaux semi-conducteurs ont pu être présentées en détail, que ce soit celles relatives aux excitons, aux phonons, aux transitions bande-niveau, aux transitions DAP ou bien encore aux transitions non radiatives. Nous y avons finalement détaillé les méthodes d'identification de ces différentes transitions, méthodes que nous avons utilisées dans la suite de ce manuscrit.

Une fois cet outil acquis, il nous a fallu avoir une meilleure connaissance de la luminescence du matériau ZnO pour pouvoir observer et comprendre l'influence des traitements que nous avons été amenés à faire durant cette étude. Le chapitre trois s'est attelé à cette tâche. On a pu y présenter les connaissances actuelles de ce qui forme un spectre de ZnO. Il se divise en deux parties, une première partie à haute énergie qui rassemble les transitions excitoniques, une partie de ces transitions a pu être identifiée essentiellement grâce au travail du groupe de B.K. Meyer de l'université de Giessen. La seconde composante à plus basse énergie, correspond à la luminescence visible. On a pu voir que cette luminescence relativement large peut comporter jusqu'à une dizaine de composantes, mais du fait de la largeur et de la proximité en énergie de ces composantes, les déconvoluer est difficile. De nombreuses hypothèses, parfois contradictoires, ont été avancées quant à l'origine des différentes composantes constituant la luminescence visible du ZnO. En étudiant les deux composantes les plus fréquentes de cette luminescence, nous avons pu montrer le lien entre la bande centrée à 2 eV et les lacunes de zinc, ainsi que la relation entre la bande centrée à 2.3 eV et les lacunes d'oxygène. Cependant, ces hypothèses ne sont pas fondées sur des mesures directes de la concentration de défauts ponctuels. Nous avons aussi présenté les différents procédés de préparation de surface et de conservation que nous avons appliqués à nos échantillon, à savoir le procédé de gravure « M23 » couplé à un traitement à l'eau oxygénée pour se débarrasser des impuretés inhérentes à la gravure, le traitement par plasma d'oxygène pour stabiliser électriquement la surface des échantillons et l'encapsulation dans la silice. On a pu voir que ces différents traitements, bien qu'ayant un impact sur le comportement électrique des échantillons, n'avaient pas d'influence majeure sur la luminescence du matériau. Nous avons ensuite pris le temps d'étudier en profondeur la luminescence des substrats, que ce soit des substrats commerciaux issus de croissances hydrothermales ou bien encore des substrats produits au

LETI par CVT. Nous avons pu remarquer qu'il existe une variabilité de spectre pour des échantillons provenant d'une même source, mais que l'orientation cristalline (a, m, c, face O ou bien encore Zn) n'avait pas d'influence notable sur les spectres PL des échantillons. Par contre, nous avons pu observer l'effet de recuits sous oxygène sur la luminescence du ZnO. Ils permettent une amélioration, dans une certaine mesure, de la qualité cristalline des échantillons ; ils induisent une diminution du signal lié à l'hydrogène (ce qui est un signe de la probable désorption de cet élément du matériau) ainsi que de celui relatif aux lacunes d'oxygène ; lorsqu'une température de recuit suffisante est atteinte ( $> 800$  °C pour des recuits de 15 minutes) cela permet l'activation du cuivre présent dans le matériau qui se place en site zinc, cette luminescence vient concurrencer celle des lacunes de zinc ; enfin lorsque la température de recuit dépasse  $1000$  °C la raie Y, désignée comme étant relative à des défauts étendus dans la littérature, apparaît. Nous avons émis l'hypothèse que cette raie provient d'agrégats d'oxygène interstitiel, ayant atteint une taille critique, sur des défauts étendus, vraisemblablement des dislocations. Ces effets des recuits sous oxygène ont pu être observés dans tous les types de substrats étudiés. Ce chapitre nous a aussi permis d'étudier des couches minces de ZnO réalisées par MOCVD. On a pu voir la nette amélioration des spectres de PL conjointement à l'amélioration de la technique de croissance. L'influence du substrat a été observée, l'utilisation d'un substrat de saphir entraînant une diffusion d'aluminium du substrat vers la couche, ce qui a été visible à la fois en SIMS et sur les spectres PL qui sont dominés par la raie relative à l'aluminium. La largeur de cette raie, ainsi que la faible intensité de luminescence sont des signes d'un désordre cristallin induit à la fois par la forte concentration d'aluminium et les contraintes liées à l'hétéroépitaxie.

La problématique centrale du ZnO, en tant que matériau pour la réalisation de DELs, reste le dopage de type p. Grâce aux connaissances acquises au chapitre trois nous avons pu faire la part entre l'effet de nos tentatives de dopage et celui des traitements ayant pour but la conservation et l'observation des échantillons. Le chapitre quatre a eu pour vocation de relater les résultats qui ont été obtenus dans la recherche du dopage de type p. On a tout d'abord mis en avant l'importance de l'auto-compensation du matériau par ses défauts intrinsèques comme frein à l'obtention d'un dopage de type p correcte. On a pu voir que, théoriquement, l'auto-compensation d'un possible dopage de type p proviendrait de la présence de lacunes d'oxygène dans le matériau. Nous avons donc mis en oeuvre différentes techniques pour en réduire la concentration, à savoir le recuit sous atmosphère d'oxygène, dont on avait déjà parlé au chapitre trois, et aussi l'implantation ionique d'oxygène. Cette dernière technique étant génératrice de défauts, la nécessité d'un recuit post implantation s'est imposée. Après recuit à  $900$  °C pendant 15 minutes, on a pu mettre en évidence la présence d'accepteurs par l'observation de transitions DAP, de plus on a vu la réduction du signal des lacunes d'oxygène, ce qui laisse à penser que cette technique a au moins été partiellement couronnée de succès. En se fiant aux différentes études théoriques détaillant les candidats au dopage de type p du ZnO, nous avons dans un premier temps choisi d'étudier l'azote. L'implantation ionique d'azote dans des substrats commerciaux suivi d'un recuit sous oxygène à  $900$  °C nous a permis d'introduire une grande quantité d'azote dans le matériau et d'observer une transition DAP à  $3.09$  eV, signe de la présence d'accepteurs dans le matériau, les espèces en jeu dans cette transition DAP présentent des énergies d'activation de  $40$  meV pour le donneur et de  $320$  meV pour l'accepteur. L'absence de mesure électrique indiquant un dopage de type p nous a amené à regarder plus en détail cette transition. On a pu montrer que les accepteurs en jeu ne sont pas liés à l'azote, mais vraisemblablement aux défauts créés lors de l'implantation. Dans l'optique d'obtenir un dopage de type p, nous avons couplé l'implantation d'oxygène, pour réduire la compensation du matériau, à l'implantation d'azote. Encore une fois des DAP ont pu être observées (à  $3.04$  eV) mais aucune mesure électrique de dopage de type p n'a été obtenue. On a par ailleurs pu observer l'apparition de deux transitions à  $3.298$  eV et  $3.315$  eV, transitions dont la nature et l'origine font polémique dans la littérature. Nous avons pu montrer que ces transitions sont localisées, vraisemblablement sur des défauts comme une partie de la littérature l'affirme, qu'elles sont liées à une forte concentration en oxygène dans le matériau. Le comportement de leurs intensités avec la puissance d'excitation est hors du commun et nous fait dire qu'il doit y avoir des effets physiques en jeu que nous ne comprenons pas. Toutefois, cette étude met en avant les limitations de l'implantation ionique pour l'obtention d'un dopage de type p avec l'azote. Bien qu'on arrive à introduire une grande quantité d'azote,

on ne maîtrise pas son positionnement dans le réseau cristallin, ni la forme sous laquelle il est introduit, de plus les défauts générés par la forte implantation vont à l'encontre du dopage car ils nécessitent des recuits beaucoup trop importants. La réduction de la dose implantée, pour limiter les défauts générés et limiter le bilan thermique des échantillons, a donné des résultats encourageant, avec une DAP liée à la présence de  $N_O$ , pourtant en limitant la dose implantée, on limite aussi la quantité d'accepteurs que l'on peut former et on s'éloigne de l'objectif d'un dopage efficace avec une concentration de trous suffisante. Dans un autre temps, nous nous sommes intéressés à l'arsenic comme dopant potentiel. Pour former un niveau accepteur, les études théoriques ont montré que l'arsenic devait se complexer avec deux lacunes de zinc. On a pu voir que lors d'un recuit d'un échantillon encapsulé dans de la silice, le zinc du ZnO exodiffuse vers la silice. Une première idée a donc été de recuire un échantillon sur lequel on avait déposé une silice dopée en arsenic pour à la fois introduire l'arsenic par diffusion et former les lacunes de zinc nécessaires au complexe. Des essais de dopage par diffusion dans des nanofils de ZnO ont permis de mettre en évidence un dopage de type p, à la fois grâce à des mesures électriques de SCM et grâce à la réalisation de diodes électroluminescentes. Fort de ce résultat, nous avons cherché à le reproduire sur des substrats de ZnO pour s'affranchir des effets relatifs aux nanofils. Ceci n'a pas donné de résultat positif, l'exodiffusion de zinc allant plus vite que la diffusion de l'arsenic. Nous avons donc cherché à introduire l'arsenic par implantation ionique. On a pu montrer que la formation de lacunes de zinc était nécessaire à l'observation d'un effet lié à l'implantation d'arsenic. Lorsqu'on cumule l'implantation d'arsenic et l'exodiffusion du zinc dans la silice, on peut observer un spectre semblable à celui des nanofils ayant montré un dopage de type p. La nouveauté de ce spectre par rapport à un spectre de substrat standard est la présence d'un pic à  $\sim 3.325$  eV qui présente une énergie d'activation de 22 meV et un comportement excitonique. Cette raie est potentiellement relative à un accepteur, mais ceci reste à vérifier.

Ce travail de recherche a permis, je l'espère, de faire avancer les connaissances existantes sur la luminescence du ZnO. Mais il reste encore de nombreuses choses inconnues en plus de celles qui mériteraient d'être approfondies. Sans parler des nombreuses raies excitoniques dont l'origine est encore à ce jour inconnue, l'origine exacte de la raie excitonique Y et la vérification de l'hypothèse que nous avons émise, à savoir de l'oxygène interstitiel s'agrégeant sur des dislocations, restent en suspens. L'absence de la raie Y dans les mesures de cathodoluminescence que nous avons effectuées est peut être un indice que nous n'avons pas su exploiter. De même, le travail sur les raies que nous avons nommées P1 (3.298 eV) et P2 (3.315 eV) et qui ont fait couler tellement d'encre dans la littérature, n'est pas fini. On pourrait dans un premier temps chercher à reproduire les expériences que nous avons faites à l'EPFL mais à une température inférieure à celle de délocalisation (entre 50 K et 70 K). Il serait aussi intéressant d'effectuer des mesures de temps de vie grâce à de la photoluminescence résolue en temps pour avancer dans l'identification de leur nature, excitonique ou non. L'identification des accepteurs en jeu dans la DAP à 3.09 eV que nous avons pu observer dans l'étude des échantillons implantés azote est intéressante d'un point de vue purement théorique, ces accepteurs étant trop profonds et trop instables pour être exploitables dans un dispositif électronique. L'étude que nous avons faite de la relation entre les lacunes de zinc et d'oxygène et la luminescence visible du ZnO mériterait d'être développée. Des mesures directes de la quantité de défauts intrinsèques, par ODMR ou RPE, permettraient d'arriver à des conclusions moins discutables. Cependant, du fait de la richesse de la luminescence visible, une étude prenant en compte plus de deux composantes devra être faite à terme. La chute de l'intensité relative de la luminescence visible dans le cas d'une hétéroépitaxie sur saphir est aussi un sujet dont l'étude continue encore aujourd'hui. L'utilisation de l'arsenic comme dopant de type p a donné des résultats encourageant, mais l'étude n'en est qu'au commencement et beaucoup de travail reste à faire, par exemple l'identification de la nature de la raie à 3.322 eV. Pour cette raie, des mesures de temps de vie permettraient d'avoir une meilleure idée de sa nature ainsi que de mettre en évidence la présence de transitions non radiatives que le NTQ nous a fait supposer. Dans l'optique de la réalisation de DELs, l'étude des alliages ZnMgO et ZnCdO ainsi que des hétérostructures à puits quantiques sera un passage obligé. L'étude de l'alliage ZnMgO et d'hétérostructures à puits quantiques a été débutée au laboratoire, mais le manque de reproductibilité et de contrôle des échantillons réalisés par MOCVD n'a pas permis d'inclure cette étude dans le présent manuscrit. Toujours dans l'optique de la réalisation de DELs à base

de ZnO, l'accent devra être mis sur le dopage de couches épitaxiées plutôt que de substrats. L'étude du dopage de substrats nous a permis d'avoir suffisamment de matière commencer cette étude et déblayer le sujet. Mais à terme ce sont des couches dopées qui devront être utilisées dans les futurs dispositifs.

On voit donc qu'il reste encore énormément de travail à faire sur le sujet, mais nous espérons que les études qui ont été présentées ici apporteront leur contribution à la compréhension de ce matériau.

# Bibliographie

- [1] Hadis Morkoç and Ümit Özgür. *Zinc oxide : fundamentals, materials and device technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [2] James H. Edgar, Samuel Strite, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, and Christian Wetzel. *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*. Institution of Electrical Engineers, 1999.
- [3] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, 53(17) :11425, May 1996.
- [4] E. H. Kisi and M. M. Elcombe.  $a$  parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 45(12) :1867–1870, 1989.
- [5] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11) :2183–2190, November 2003.
- [6] Dirk Vogel, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 52(20) :R14316, November 1995.
- [7] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *Physica Status Solidi (b)*, 241(2) :231–260, 2004.
- [8] Andrea Dal Corso, Michel Posternak, Raffaele Resta, and Alfonso Baldereschi. Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. *Physical Review B*, 50(15) :10715, October 1994.
- [9] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56(16) :R10024, October 1997.
- [10] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Communications*, 105(6) :399–401, February 1998.
- [11] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, and K. F. Brennan. High field electron transport properties of bulk ZnO. *Journal of Applied Physics*, 86(12) :6864, 1999.
- [12] G. E. Jellison and L. A. Boatner. Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry. *Physical Review B*, 58(7) :3586, 1998.
- [13] Y. S. Park. Index of refraction of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 39(7) :3049, 1968.

- [14] J Chen, W Z Shen, N B Chen, D J Qiu, and H Z Wu. The study of composition non-uniformity in ternary  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(30) :L475–L482, 2003.
- [15] A. Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo, H. Koinuma, T. Yasuda, and Y. Segawa. Structure and optical properties of  $\text{ZnO}/\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$  superlattices. *Applied Physics Letters*, 75(7) :980, 1999.
- [16] T. Makino, C. H. Chia, Nguen T. Tuan, H. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma. Room-temperature luminescence of excitons in  $\text{ZnO}/(\text{Mg,Zn})\text{O}$  multiple quantum wells on lattice-matched substrates. *Applied Physics Letters*, 77(7) :975, 2000.
- [17] Giuliano Coli and K. K. Bajaj. Excitonic transitions in  $\text{ZnO}/\text{MgZnO}$  quantum well heterostructures. *Applied Physics Letters*, 78(19) :2861, 2001.
- [18] A. P Abiyasa, S. F Yu, W. J Fan, and S. P. Theoretical investigation of excitonic gain in strained quantum wells. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 42(5) :455–463, May 2006.
- [19] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12) :126501, 2009.
- [20] A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Thermal stability of supersaturated  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloy films and  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$  heterointerfaces. *Applied Physics Letters*, 75(26) :4088, 1999.
- [21] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, and N. Sakagami. Hydrothermal growth of  $\text{ZnO}$  single crystals and their optical characterization. *Journal of Crystal Growth*, 214-215 :72–76, June 2000.
- [22] Eriko Ohshima, Hiraku Ogino, Ikuo Niikura, Katsumi Maeda, Mitsuru Sato, Masumi Ito, and Tsuguo Fukuda. Growth of the 2-in-size bulk  $\text{ZnO}$  single crystals by the hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth*, 260(1-2) :166–170, January 2004.
- [23] Jessica Therry. *Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BIFEO3*. PhD thesis, Université de Grenoble, May 2006.
- [24] Michio Tajima. Determination of boron and phosphorus concentration in silicon by photoluminescence analysis. *Applied Physics Letters*, 32(11) :719, 1978.
- [25] Jinkyoungh Yoo, Gyu-Chul Yi, and Le Si Dang. Probing exciton diffusion in semiconductors using Semiconductor-Nanorod quantum structures. *Small*, 4(4) :467–470, 2008.
- [26] Jacques I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Nick Holonyak, Jr, solid state physical electronics series edition, 1971.
- [27] A.H. Kitai. *Solid state luminescence*. Chapman & hall edition, 1993.
- [28] D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2) :86–96, August 1960.
- [29] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds. Exciton spectrum of  $\text{ZnO}$ . *Physical Review*, 143(2) :512, March 1966.
- [30] K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, and R. Sauer. Donor-acceptor pair transitions in  $\text{ZnO}$  substrate material. *Physica B : Condensed Matter*, 308-310 :945–948, December 2001.
- [31] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogbrevean, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline  $\text{ZnO}$ . *Physical Review B*, 70(19) :195207, November 2004.
- [32] W. Y. Liang and A. D. Yoffe. Transmission spectra of  $\text{ZnO}$  single crystals. *Physical Review Letters*, 20(2) :59, January 1968.

- [33] S. F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason, and C. W. Litton. Polarized photoreflectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal. *Journal of Applied Physics*, 93(1) :756, 2003.
- [34] D. C. Reynolds. High-quality, melt-grown ZnO single crystals. *Journal of Applied Physics*, 95(9) :4802, 2004.
- [35] C.F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer, 1997.
- [36] F. A. J. M. Driessen, H. G. M. Lochs, S. M. Olsthoorn, and L. J. Giling. An analysis of the two electron satellite spectrum of GaAs in high magnetic fields. *Journal of Applied Physics*, 69(2) :906, 1991.
- [37] J. R. Haynes. Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon. *Physical Review Letters*, 4(7) :361, April 1960.
- [38] B. K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschläger, M. R. Wagner, and A. Hoffmann. Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO. *Physical Review B*, 76(18) :184120, November 2007.
- [39] A. Schildknecht, R. Sauer, and K. Thonke. Donor-related defect states in ZnO substrate material. *Physica B : Condensed Matter*, 340-342 :205–209, December 2003.
- [40] J. C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Henoc, and J. P. Noblanc. Luminescence in highly conductive n-type ZnSe. *Journal of Applied Physics*, 46(8) :3549, 1975.
- [41] A. Travlos, N. Boukos, C. Chandrinou, Ho-Sang Kwack, and Le Si Dang. Zinc and oxygen vacancies in ZnO nanorods. *Journal of Applied Physics*, 106(10) :104307–6, November 2009.
- [42] S Park, T Minegishi, D Oh, H Lee, T Taishi, J Park, M Jung, J Chang, I Im, J Ha, S Hong, I Yonenaga, T Chikyow, and T Yao. High-Quality p-Type ZnO films grown by Co-Doping of n and te on Zn-Face ZnO substrates. *Applied Physics Express*, 3(3), 2010.
- [43] B Q Cao, M Lorenz, A Rahm, H von Wenckstern, C Czekalla, J Lenzner, G Benndorf, and M Grundmann. Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition. *Nanotechnology*, 18(45) :455707, 2007.
- [44] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 4th edition, 2010.
- [45] F. Reuss. Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO. *Journal of Applied Physics*, 95(7) :3385, 2004.
- [46] A A Kteyan, A S Musayelyan, and R A Vardanyan. Auger recombination involving dislocations in semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(49) :8445–8453, 2003.
- [47] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Physical Review B*, 45(16) :8989, April 1992.
- [48] R. Pässler. Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*, 216(2) :975–1007, 1999.
- [49] P. Misra, T.K. Sharma, and L.M. Kukreja. Temperature dependent photoluminescence processes in ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. *Current Applied Physics*, 9(1) :179–183, January 2009.
- [50] Hui Zhao and H. Kalt. Energy-dependent Huang-Rhys factor of free excitons. *Physical Review B*, 68(12) :125309, 2003.
- [51] PJ Dean, GM Williams, and G Blackmore. Novel type of optical transition observed in MBE grown CdTe. *Journal of physics D : Applied Physics*, 17(11) :2291–2300, 1984.

- [52] Bruno Meyer, Joachim Sann, Sebastian Eisermann, Stefan Lautenschlaeger, Markus Wagner, Martin Kaiser, Gordon Callsen, Juan Reparaz, and Axel Hoffmann. Excited state properties of donor bound excitons in ZnO. *Physical Review B*, 82(11), 2010.
- [53] S. Müller, D. Stichtenoth, M. Uhrmacher, H. Hofsäss, C. Ronning, and J. Röder. Unambiguous identification of the PL-I[<sub>9</sub>] line in zinc oxide. *Applied Physics Letters*, 90(1) :012107, 2007.
- [54] M. Strassburg, A. Rodina, M. Dworzak, U. Haboek, I.L. Krestnikov, A. Hoffmann, O. Gelhausen, M.R. Phillips, H.R. Alves, A. Zeuner, D.M. Hofmann, and B.K. Meyer. Identification of bound exciton complexes in ZnO. *Physica Status Solidi (b)*, 241(3) :607–611, 2004.
- [55] Detlev M. Hofmann, Albrecht Hofstaetter, Frank Leiter, Huijuan Zhou, Frank Henecker, Bruno K. Meyer, Sergei B. Orlinskii, Jan Schmidt, and Pavel G. Baranov. Hydrogen : A relevant shallow donor in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 88(4) :045504, January 2002.
- [56] M. Schilling, R. Helbig, and G. Pensl. Bound exciton luminescence of ar- and al-implanted ZnO. *Journal of Luminescence*, 33(2) :201–212, April 1985.
- [57] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, and D. C. Look. Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 77(23) :3761, 2000.
- [58] B K Meyer, J Sann, D M Hofmann, C Neumann, and A Zeuner. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4) :S62–S66, 2005.
- [59] S. Lautenschlaeger, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboek, and M. R. Wagner. Asymmetry in the excitonic recombinations and impurity incorporation of the two polar faces of homoepitaxially grown ZnO films. *Physical Review B*, 77(14) :144108, April 2008.
- [60] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 81(10) :1830, 2002.
- [61] K Thonke, M Schirra, R Schneider, A Reiser, G Prinz, M Feneberg, J Biskupek, U Kaiser, and R Sauer. The role of stacking faults and their associated 0.13eV acceptor state in doped and undoped ZnO layers and nanostructures. *Microelectronics Journal*, 40(2) :210–214, 2009.
- [62] Dae-Kue Hwang, Hyun-Sik Kim, Jae-Hong Lim, Jin-Yong Oh, Jin-Ho Yang, Seong-Ju Park, Kyoung-Kook Kim, D. C. Look, and Y. S. Park. Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 86(15) :151917, 2005.
- [63] Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Applied Physics Letters*, 83(1) :87, 2003.
- [64] Woong Lee, Min-Chang Jeong, and Jae-Min Myoung. Optical characteristics of arsenic-doped ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 85(25) :6167, 2004.
- [65] H Alves. Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO. *Optical Materials*, 23(1-2) :33–37, 2003.
- [66] S Myhajlenko, JL Batstone, HJ Hutchinson, and JW Steeds. Luminescence studies of individual dislocations in II-VI (ZnSe) and III-V (InP) semiconductors. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, pages 6477–6492, 1984.
- [67] P. J. Dean. Comparison of MOCVD-Grown with conventional II-VI materials parameters for EL thin films). *Physica Status Solidi (a)*, 81(2) :625–646, 1984.

- [68] A. Naumov, K. Wolf, T. Reisinger, H. Stanzl, and W. Gebhardt. Luminescence due to lattice-mismatch defects in ZnTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 73(5) :2581, 1993.
- [69] S. Fischer, G. Steude, D. M. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B. K. Meyer, F. Bertram, M. Schmidt, J. Christen, L. Eckey, J. Holst, A. Hoffmann, B. Mensching, and B. Rauschenbach. On the nature of the 3.41 eV luminescence in hexagonal GaN. *Journal of Crystal Growth*, 189-190 :556–560, June 1998.
- [70] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied Physics Letters*, 68(3) :403, 1996.
- [71] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, and A. Osinsky. Luminescence properties of defects in ZnO. *Physica B : Condensed Matter*, 401-402 :358–361, December 2007.
- [72] G Heiland, E Mollwo, and F Stockmann. Electronic processes in zinc oxide. *Solid State Physics - Advances in research and applications*, 8 :191–323, 1959.
- [73] R. Dingle. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Physical Review Letters*, 23(11) :579, 1969.
- [74] O. F. Schirmer and D. Zwingel. The yellow luminescence of zinc oxide. *Solid State Communications*, 8(19) :1559–1563, October 1970.
- [75] R. T. Cox, D. Block, A. Hervé, R. Picard, C. Santier, and R. Helbig. Exchange broadened, optically detected ESR spectra for luminescent donor-acceptor pairs in li doped ZnO. *Solid State Communications*, 25(2) :77–80, January 1978.
- [76] NY Garces, L Wang, L Bai, NC Giles, LE Halliburton, and G Cantwell. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, 81(4) :622–624, July 2002.
- [77] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer. Oxygen vacancies in ZnO. *Physica B : Condensed Matter*, 340-342 :201–204, December 2003.
- [78] James M. Bunch. Mollwo-Ivey relation between peak color-center absorption energy and average oxygen ion spacing in several oxides of group-II and -III metals. *Physical Review B*, 16(2) :724, July 1977.
- [79] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(12) :122102, 2005.
- [80] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 76(16) :165202, October 2007.
- [81] L. J. Brillson, H. L. Mosbacker, M. J. Hetzer, Y. Strzhemechny, G. H. Jessen, D. C. Look, G. Cantwell, J. Zhang, and J. J. Song. Dominant effect of near-interface native point defects on ZnO schottky barriers. *Applied Physics Letters*, 90(10) :102116, 2007.
- [82] L. Vlasenko and G. Watkins. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 k. *Physical Review B*, 72(3), 2005.
- [83] Yufeng Dong, Z.-Q. Fang, D. C. Look, D.R. Douth, G Cantwell, J Zhang, J Song, and Leonard J. Brillson. Defects at oxygen plasma cleaned ZnO polar surfaces. *Journal of Applied Physics*, 108(10) :103718–103718–4, November 2010.
- [84] Yufeng Dong, F. Tuomisto, B. G. Svensson, A. Yu. Kuznetsov, and Leonard J. Brillson. Vacancy defect and defect cluster energetics in ion-implanted ZnO. *Physical Review B*, 81(8) :081201, February 2010.

- [85] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61(22) :15019, June 2000.
- [86] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. New insights into the role of native point defects in ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287(1) :58–65, January 2006.
- [87] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove. Residual native shallow donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 82(12) :2552, March 1999.
- [88] Tadatsugu Minami, Hiroto Sato, Hidehito Nanto, and Shinzo Takata. Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(Part 2, No. 10) :L781–L784, 1985.
- [89] Chris G. Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 85(5) :1012, July 2000.
- [90] G. Mandel. Self-Compensation limited conductivity in binary semiconductors. I. theory. *Physical Review*, 134(4A) :A1073, May 1964.
- [91] G. Mandel, F. F. Morehead, and P. R. Wagner. Self-Compensation-Limited conductivity in binary semiconductors. III. expected correlations with fundamental parameters. *Physical Review*, 136(3A) :A826, November 1964.
- [92] J. J. Lander. Reactions of lithium as a donor and an acceptor in ZnO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(3-4) :324–334, October 1960.
- [93] E. D. Kolb and R. A. Laudise. Properties of Lithium-Doped hydrothermally grown single crystals of zinc oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(7) :342–345, 1965.
- [94] B.K. Meyer, J. Sann, and A. Zeuner. Lithium and sodium acceptors in ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 38(4-6) :344–348, October.
- [95] C. H. Park, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei. Origin of p-type doping difficulty in ZnO : the impurity perspective. *Physical Review B*, 66(7) :073202, 2002.
- [96] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon. Theory of li in ZnO : a limitation for li-based p -type doping. *Physical Review B*, 71(15) :155205, April 2005.
- [97] E Lee and K Chang. P-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO. *Physica B : Condensed Matter*, 376-377 :707–710, 2006.
- [98] D. J. Chadi. Column v acceptors in ZnSe : theory and experiment. *Applied Physics Letters*, 59(27) :3589, 1991.
- [99] Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka, and David C. Look. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Applied Physics Letters*, 76(22) :3257, 2000.
- [100] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White. Synthesis of p-type ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 216(1-4) :330–334, June 2000.
- [101] B. J. Kim, Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White. Output power enhancement of GaN light emitting diodes with p-type ZnO hole injection layer. *Applied Physics Letters*, 94(10) :103506, 2009.
- [102] Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White. A technique of hybrid beam deposition for synthesis of ZnO and other metal oxides. *Journal of Crystal Growth*, 261(4) :502–507, February 2004.
- [103] Sukit Limpijumong, S. B. Zhang, Su-Huai Wei, and C. H. Park. Doping by Large-Size-Mismatched impurities : The microscopic origin of arsenic- or Antimony-Doped p-Type zinc oxide. *Physical Review Letters*, 92(15) :155504, April 2004.
- [104] Woo-Jin Lee, Joongoo Kang, and K. J. Chang. Defect properties and p -type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO. *Physical Review B*, 73(2) :024117, January 2006.

- [105] K Ohkawa, T Karasawa, and T Mitsuyu. Doping of nitrogen acceptors into znse using a radical beam during mbe growth. *Journal of Crystal Growth*, 111(1-4) :797–801, May 1991.
- [106] L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson, M. Bouanani, Y. Marfaing, and O. Gorochov. p-type doping with n and li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 76(13) :1695, 2000.
- [107] Walter Harrison. *Elementary electronic structure*. World Scientific, Singapore River Edge NJ, 1999.
- [108] H. von Wenckstern, R. Pickenhain, H. Schmidt, M. Brandt, G. Biehne, M. Lorenz, M. Grundmann, and G. Brauer. Deep acceptor states in ZnO single crystals. *Applied Physics Letters*, 89(9) :092122, 2006.
- [109] J. F. Rommeluere, L. Svob, F. Jomard, J. Mimila-Arroyo, A. Lusson, V. Sallet, and Y. Marfaing. Electrical activity of nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 83(2) :287, 2003.
- [110] Kazunori Minegishi, Yasushi Koiwai, Yukinobu Kikuchi, Koji Yano, Masanobu Kasuga, and Azuma Shimizu. Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(Part 2, No. 11A) :L1453–L1455, 1997.
- [111] Atsushi Tsukazaki, Akira Ohtomo, Takeyoshi Onuma, Makoto Ohtani, Takayuki Makino, Masatomo Sumiya, Keita Ohtani, Shigefusa F. Chichibu, Syunrou Fuke, Yusaburo Segawa, Hideo Ohno, Hideomi Koinuma, and Masashi Kawasaki. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nat Mater*, 4(1) :42–46, January 2005.
- [112] A. Zeuner, H. Alves, J. Sann, W. Kriegseis, C. Neumann, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboek, M. Straßburg, and A. Kaschner. Nitrogen doping in bulk and epitaxial ZnO. *Physica Status Solidi (c)*, 1(4) :731–734, 2004.
- [113] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu. Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 260(1-2) :1–6, January 2004.
- [114] K. Tamura, T. Makino, A. Tsukazaki, M. Sumiya, S. Fuke, T. Furumochi, M. Lippmaa, C. H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO<sub>4</sub> (0001) substrates. *Solid State Communications*, 127(4) :265–269, July 2003.
- [115] Xin-Li Guo, Jae-Hyoung Choi, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai. Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural Light-Emitting diode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 2, No. 3A) :L177–L180, 2001.
- [116] Eun-Cheol Lee, Y.-S. Kim, Y.-G. Jin, and K. J. Chang. Compensation mechanism for n acceptors in ZnO. *Physical Review B*, 64(8) :085120, 2001.
- [117] Paul Fons, Hiroshi Tampo, Alexander V. Kolobov, Masataka Ohkubo, Shigeru Niki, Junji Tominaga, Roberta Carboni, Federico Boscherini, and Stephan Friedrich. Direct observation of nitrogen location in molecular beam epitaxy grown Nitrogen-Doped ZnO. *Physical Review Letters*, 96(4) :045504, February 2006.
- [118] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO. *Applied Physics Letters*, 95(25) :252105, 2009.
- [119] Y Marfaing and A Lusson. Doping engineering of p-type ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 38(4-6) :385–396, 2005.
- [120] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Physica Status Solidi (b)*, 241(2) :231–260, 2004.

- [121] B.K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner, and J. Sann. On the role of group i elements in ZnO. *Applied Physics A*, 88(1) :119–123, 2007.
- [122] Christof P. Dietrich, Martin Lange, Gabriele Benndorf, Holger von Wenckstern, and Marius Grundmann. Donor-acceptor pair recombination in non-stoichiometric ZnO thin films. *Solid State Communications*, 150(7-8) :379–382, February 2010.
- [123] J. Sann, J. Stehr, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, A. Neumann, M. Lerch, U. Haboek, A. Hoffmann, and C. Thomsen. Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders. *Physical Review B*, 76(19) :195203, November 2007.
- [124] E Przędziecka, E Kamińska, K P Korona, E Dynowska, W Dobrowolski, R Jakiela, I Kłopotowski, and J Kossut. Photoluminescence study and structural characterization of p-type ZnO doped by n and/or as acceptors. *Semiconductor Science and Technology*, 22(2) :10–14, 2007.
- [125] E Przędziecka, I Wachnicki, W Paszkowicz, E Łusakowska, T Krajewski, G Łuka, E Guziewicz, and M Godlewski. Photoluminescence, electrical and structural properties of ZnO films, grown by ALD at low temperature. *Semiconductor Science and Technology*, 24(10) :105014, 2009.
- [126] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, and N. Usami. Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 83(8) :1635, 2003.
- [127] D. Pfisterer, J. Sann, D. M. Hofmann, M. Plana, A. Neumann, M. Lerch, and B. K. Meyer. Incorporation of nitrogen acceptors in ZnO powder. *Physica Status Solidi (b)*, 243(1) :R1–R3, 2006.
- [128] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Mélinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, N. Fedorov, and P. Martin. Competition between exciton-phonon interaction and defects states in the 3.31 eV band in ZnO. *Physical Review B*, 81(11), 2010.
- [129] Hajime Shibata. Negative thermal quenching curves in photoluminescence of solids. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37 :550–553, 1998.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), matériau semi-conducteur à grand gap. La technique de caractérisation principale de ce travail est la spectroscopie par photoluminescence, technique non destructive permettant d'obtenir des informations relatives à la structure électronique d'un matériau.

Après avoir présenté les propriétés du ZnO, de ses alliages, et rappelé quelques principes de base associés à la luminescence des matériaux semi-conducteurs, nous comparerons dans un premier temps les propriétés optiques de différents types de ZnO monocristallin, selon leur mode d'élaboration : matériaux massifs de différentes origines, couches épitaxiées et nanofils. Ces comparaisons ainsi que l'étude des effets sur les spectres de photoluminescence des traitements tels que recuit et passivation nous permettront d'avancer différentes hypothèses quant à l'origine de la luminescence visible dans ce matériau grand gap, sujet encore controversé dans la littérature.

Dans un deuxième temps, nous présenterons notre contribution à l'étude du dopage p du matériau, qui est encore aujourd'hui le verrou pour l'obtention de diodes électroluminescentes à base de ZnO. Nous examinerons le problème du dopage intrinsèque de type n et de la compensation, préalable indispensable avant d'aborder le dopage de type p. Le dopage p est traité ici principalement au travers des études optiques d'échantillons implantés et recuits. Plusieurs variantes liées à l'implantation d'azote seront présentées et l'obtention de paires donneur accepteurs clairement mise en évidence pour des conditions de recuit optimisées. La nature des accepteurs présents est discutée par référence aux travaux antérieurs. .

## Abstract

We have studied the optical properties of Zinc Oxide (ZnO), a wide band gap semiconductor material. The main characterization technique used in this work is the photoluminescence spectroscopy, a non destructive technique which gives information about the electronic structure of the material.

After presenting the properties of ZnO, its alloys, and reminding some basic principles relative to the luminescence in semiconductor materials, we will compare the optical properties of ZnO single-crystals from different growth methods : bulk material from different origins, epitaxial layers and nanowires. These comparisons and the effects of different treatments (annealing, passivation...) on the PL spectra enable us to emit hypothesis about the origin of the visible luminescence, which is a controversial subject in the literature.

Secondly, we will present our contribution to the study of the p doping of ZnO, which is indispensable for device applications based on the p-n junction. We will take a look at the n type intrinsic doping problem before examining the p type doping. We investigate here p type doping through optical studies of implanted and annealed samples. We present here some variants of nitrogen implantation and the presence of donor acceptor pairs has been proven, leading to the optimization of the annealing conditions. Nature of the acceptors is discussed with the literature.