



HAL
open science

Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O

Luc Beaur

► **To cite this version:**

Luc Beaur. Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O. Other [cond-mat.other]. Université Montpellier 2, 2011. English. NNT : . tel-00682461

HAL Id: tel-00682461

<https://theses.hal.science/tel-00682461>

Submitted on 25 May 2012

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.



UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Montpellier 2

Discipline : **Physique**

Discipline : **Information, Systèmes et Structures (I2S)**

**Propriétés excitoniques de
puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O**

par

Luc BÉAUR

Soutenue le 06 décembre 2011.

Jury :

M François	DEMANGEOT	Rapporteur
M Pierre	GILLIOT	Rapporteur
M Guillaume	CASSABOIS	Président
M Jean-Michel	CHAUVEAU	Examineur
M Bernard	GIL	Examineur
M Thierry	BRETAGNON	Directeur de thèse

Table des matières

Table des matières	3
Remerciements	5
Introduction	7
1 Propriétés de l'oxyde de zinc	11
1.1 Structure cristalline	12
1.2 Tenseur des contraintes	15
1.3 Polarisation	16
1.4 Fonction diélectrique	18
1.5 Structure de bande du ZnO	18
1.5.1 Symétrie des bandes	21
1.5.2 L'exciton dans le ZnO	22
1.6 Le puits quantique	24
1.7 Contexte scientifique	26
2 Propriétés optiques des puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O crûs selon l'axe c	29
2.1 Propriétés d'émission	31
2.1.1 Effet Stark quantique confiné	31
2.1.2 Ecrantage du champ électrique	35
2.1.3 Photoluminescence résolue en temps	37
2.2 Propriétés d'absorption	39
2.2.1 Résultats de l'expérience de PLE	41
2.2.2 Puits larges : effet Stark quantique confiné ou effet Franz-Keldysh quantique confiné ?	45
2.2.3 Puits étroits : transitions assistées par phonons	48
2.3 Conclusion	55

3	Spectroscopie optique en excitation continue des puits quantiques plan M	57
3.1	Réfectivité	58
3.2	Photoluminescence continue à 10 K	61
3.2.1	Résultats expérimentaux	61
3.2.2	Comparaison photoluminescence-réfectivité	63
3.2.3	Identification des raies de luminescence	64
3.3	Etude en fonction de la température	73
3.3.1	Résultats expérimentaux	73
3.3.2	Energie des transitions en fonction de la température	75
3.3.3	Intensité en fonction de la température	77
3.4	Comparaison des échantillons face C et face M	79
3.5	Conclusion	81
4	Spectroscopie optique résolue en temps des puits quantiques plan M	83
4.1	Evolution du temps de recombinaison radiatif avec la température - Théorie	85
4.2	Résultats expérimentaux	91
4.2.1	Etude à 10 K	91
4.2.2	Analyse du déclin de la barrière en fonction de la température .	93
4.2.3	Alimentation du puits quantique par la barrière	94
4.2.4	Analyse du temps de déclin du puits quantique au-delà de 100 K	98
4.3	Evolution de la population des niveaux excitoniques en fonction de la température	100
4.4	Conclusion	103
	Conclusion	105
	Annexe A : Modélisation des puits quantiques	107
	Annexe B : Dispositifs expérimentaux	111
	Annexe C : Récapitulatif des échantillons	113

Remerciements

Cette page est l'occasion de remercier toutes les personnes ayant contribué à ce travail de thèse.

Je remercie en premier lieu Pierre Gilliot et François Demangeot pour avoir accepté de juger mes travaux. Je remercie également Jean-Michel Chauveau et Bernard Gil pour avoir participé à ce jury, et Guillaume Cassabois pour l'avoir présidé. Je remercie évidemment Jean-Michel Chauveau et Christian Morhain pour l'exceptionnelle qualité de leurs échantillons.

Il est délicat voire vain d'exprimer en quelques mots toute la reconnaissance que j'éprouve envers tous les membres de l'équipe Nanostructures Quantiques et Propriétés Optiques du laboratoire Charles Coulomb, qui m'ont accueilli et guidé pendant ces trois années. Essayons quand même...

Je remercie Christelle Brimont pour m'avoir supporté durant tous ces mois. Ce ne fut certainement pas une mince affaire.

Je remercie Thierry Guillet pour ses innombrables compétences scientifiques et sa disponibilité sans faille.

Je remercie Pierre Valvin pour son savoir-faire expérimental et ses nombreux rappels d'optique.

Je remercie Bernard Gil pour ses coups de pied... dans la fourmilière.

Je remercie Pierre Lefebvre pour les (r)appels de physique des semiconducteurs et son oeil avisé.

Je remercie enfin mon directeur de thèse Thierry Bretagnon. Je mesure toute la patience et l'énergie nécessaires à mon encadrement.

Je profite de cette page pour saluer également mes collègues de bureau, en particulier Stéphane Faure et Meletis Mexis, ainsi que toute l'équipe administrative, notamment Christelle Rodrigo-Eve et Patrick Ejarque.

Introduction

L'oxyde de zinc est un matériau semiconducteur II-VI étudié depuis le milieu du 20^{ème} siècle. La plupart des propriétés physiques du ZnO massif sont de ce fait bien connues depuis plusieurs décennies. L'intérêt des chercheurs a ensuite décliné, en partie à cause d'un verrou technologique majeur en vue de l'utilisation du ZnO en opto-électronique, à savoir l'impossibilité de doper le ZnO de type *p*.

La possibilité de croître des couches minces et des hétéro-structures de basse dimensionnalité (puits quantiques, nano-colonnes, etc) de bonne qualité cristalline a récemment ravivé l'effort de recherche sur le ZnO, notamment dans le but d'obtenir des dispositifs efficaces pour l'opto-électronique dans le bleu et le proche ultraviolet, en complément au nitrure de gallium. Dans cet objectif, le principal avantage du ZnO face au GaN est un coût plus faible, permis par la relative abondance du zinc par rapport au gallium. La poudre d'oxyde de zinc est d'ailleurs utilisée en tant qu'additif dans de très nombreux produits, par exemple des plastiques, des céramiques, des peintures, des pigments, des produits cosmétiques, etc.

En science des matériaux, un autre avantage majeur de l'oxyde de zinc est sa forte énergie de liaison de l'exciton qui permet de conserver les propriétés excitoniques jusqu'à la température ambiante. L'énergie de cohésion de l'exciton est en effet deux fois plus grande dans le ZnO (60 meV) que dans le GaN (25 meV), et plus de dix fois supérieure que dans le GaAs (4,8 meV). Les transitions excitoniques ont de plus une grande force d'oscillateur dans le ZnO, ce qui renforce l'interaction lumière-matière. Ces caractéristiques font de l'oxyde de zinc un excellent laboratoire d'étude des effets résultant du couplage entre le photon et l'exciton, comme la condensation de Bose-Einstein et le laser à polaritons, et ce à température ambiante.

Dans ces perspectives, la réalisation de nano-structures de bonne qualité cristalline est indispensable. Les premiers échantillons de puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O [Mak00b] ont été élaborés par L-MBE (laser molecular beam epitaxy) en 2000. L'épitaxie par jet moléculaires s'est rapidement révélée être une excellente méthode de croissance des puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O [Mor05b]. Ce travail se place dans le cadre de l'étude par spectroscopie optique de telles structures par la voie optique.

Une des particularités de l'oxyde de zinc réside dans sa structure cristalline hexagonale, appelée wurtzite. Cette structure cristalline est à l'origine de plusieurs propriétés physiques originales des hétéro-structures basées sur ce matériau, qui seront énumérées dans le premier chapitre de ce mémoire. Nous verrons notamment que des arguments de symétrie prédisent l'existence d'un champ électrique interne dans les puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O élaborés selon l'axe principal du ZnO, dit axe c .

La présence de ce champ électrique interne a été observée expérimentalement en 2005 [Mor05a]. Il entraîne plusieurs effets sur les propriétés optiques que nous détaillerons dans la deuxième partie en nous appuyant sur des résultats expérimentaux obtenus sur des puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O plan C hétéro-épitaxiés par MBE. Un des effets principaux est la séparation spatiale des électrons et des trous du fait de leur charge opposée. Nous verrons que la durée de vie radiative des paires électron-trou en est fortement augmentée. La durée de vie effective résultant de la compétition entre les processus radiatifs et non-radiatifs, l'efficacité radiative des structures à fort champ électrique interne est rapidement dégradée. L'énergie de liaison de l'exciton est également diminuée sous l'effet du champ électrique. Les excitons sont de fait moins stables, ce qui est néfaste en vue de la réalisation des deux objectifs présentés plus haut. Après les travaux initiaux réalisés entre 2004 et 2008 sur les puits polaires, l'accent a été mis sur l'étude de l'absorption des excitons et de leur couplage aux phonons, par une expérience de spectroscopie d'excitation originale dans l'UV.

Deux principaux axes d'amélioration du rendement radiatif ont été envisagés. Le premier est la croissance de puits quantiques selon des axes non-polaires. Ces axes, perpendiculaires à l'axe c , permettent de s'affranchir du champ électrique interne. Les principaux axes utilisés en croissance sont les axes a et m . Les premiers échantillons de puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O non-polaires plan A ont été crû en 2007 sur des substrats de saphir [Cha07]. L'autre axe consiste à diminuer la densité de défauts cristallins, responsables des pertes non-radiatives. La majeure partie des centres non-radiatifs sont des dislocations du cristal, qui proviennent du désaccord de maille inhérent à la méthode de l'hétéro-épitaxie. L'homo-épitaxie, et donc l'utilisation de substrat de ZnO massif, promet théoriquement une nette amélioration de la qualité cristalline. Une amélioration significative n'a été observée que très récemment [Cha10].

Les troisième et quatrième chapitres de cette thèse sont consacrés à la première étude spectroscopique complète des propriétés optiques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O non-polaires plan M et homo-épitaxiés par MBE. Dans un premier temps, nous allons présenter les principaux résultats obtenus par spectroscopie optique en excitation continue. La dernière partie est consacrée à l'étude de la dynamique de recombinaison des excitons par photoluminescence résolue en temps en mettant en évidence les différents régimes de relaxation et d'équilibre thermodynamique entre excitons de spins différents, libres ou liés, qui gouvernent la vie des excitons dans ces puits quantiques

de 10 à 325 K. Nous montrerons que cette analyse est rendue possible par la propriété exceptionnelle de ces puits : l'absence de recombinaison non-radiative en compétition avec les autres processus sur toute cette plage de température. Nous identifierons les rôles respectifs des états liés aux donneurs, des états localisés aux interfaces des puits quantiques, des multiples bandes de valence, des excitons libres et des bi-excitons dans les dynamiques observées. Les puits quantiques non-polaires apparaîtront donc comme un système modèle idéal d'excitons 2D sur une plage de température aussi importante.

Chapitre 1

Propriétés de l'oxyde de zinc

Ce chapitre d'introduction présente les propriétés de l'oxyde de zinc nécessaires à notre étude. Nous verrons que la caractéristique fondamentale de ce semiconducteur à grand gap réside dans sa structure cristalline hexagonale. Elle donne naissance à de nombreuses caractéristiques originales, notamment la présence d'un champ électrique interne dans les puits quantiques crûs selon l'axe principal du cristal. Nous concluons ce chapitre par une mise en contexte scientifique de notre travail.

1.1 Structure cristalline

L'oxyde de zinc est un semiconducteur cristallisant dans un réseau de symétrie hexagonale. Cette propriété a pu être déterminée dès la fin du 19^{ème} siècle à partir du faisceau des normales des surfaces de cristaux naturels de zincite (figure 1.1). En effet, la figure obtenue après projection stéréographique de l'ensemble des normales des faces est compatible avec la symétrie d'un hexagone régulier de longueur a et de grand axe (l'axe de symétrie 6, orthogonal au plan de l'hexagone) de longueur c . Ainsi, cette figure, obtenue par une observation purement macroscopique, a permis de démontrer que les cristaux de ZnO possèdent un axe de symétrie $\pi/3$ et 6 plans de symétries. Ces symétries sont caractéristiques de la forme cristalline pyramidale dihexagonale. La structure cristalline associée, qui appartient au système cristallin hexagonal, est appelée wurtzite (groupe d'espace C_{6v}^4 dans la notation de Schönflies et $P6_3mc$ en notation standard, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement C_{6v} et $6mm$).



FIGURE 1.1 – Photographie d'un cristal naturel de zincite. L'échelle en bas de l'image est une règle d'un pouce, avec une marque à un centimètre (www.mindat.org).

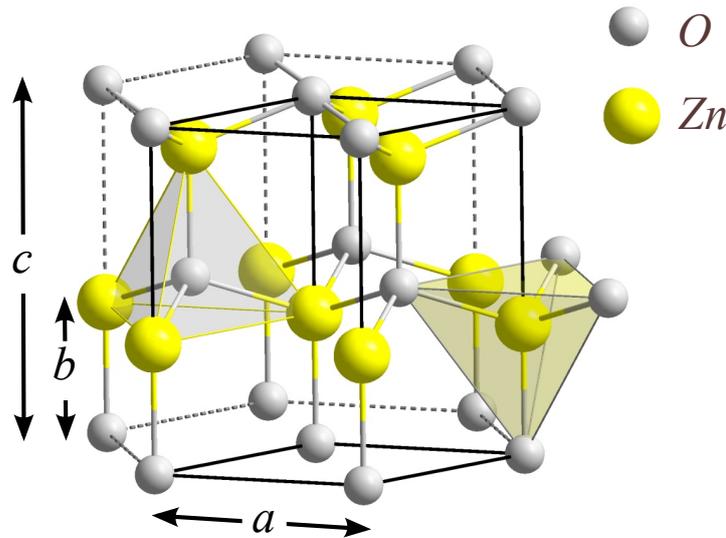


FIGURE 1.2 – Structure cristallographique wurtzite.

La structure wurtzite a été élucidée en 1914 par W.L. Bragg via l'analyse par rayon X [Bra20]. Une représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO est montrée sur la figure 1.2. Elle est composée de deux sous-réseaux interpénétrés, chacun étant constitué d'un type d'atome (zinc ou oxygène), déplacé d'une quantité

$$b = u \times c = \left(\frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \right) \times c \quad (1.1)$$

selon l'axe orthogonal au plan de l'hexagone (axe c) où a est la longueur d'un côté de l'hexagone et c la hauteur de la cellule élémentaire. Le paramètre interne u , étroitement lié à la force de la liaison anion-cation, est égal à $3/8$ dans le cas d'une structure wurtzite idéale. Les deux paramètres du réseau a et c sont eux reliés par le rapport $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$. Dans le cas de cristaux de ZnO réels, ce rapport est plus petit, typiquement 1,6 [Ree70] [Des98]. Le paramètre u est lié aux paramètres du réseau a et c par la relation 1.1 : si le rapport c/a diminue, u augmente. Ainsi le paramètre u est plus grand dans le cas de cristaux de ZnO réels, ce qui est cohérent avec la forte différence d'électronégativité entre les deux atomes. A ce titre, il est intéressant de noter qu'une observation purement macroscopique (faisceau des normales des surfaces) va permettre de déterminer la force de la liaison ionique, paramètre purement microscopique.

Un des points fondamentaux concernant le ZnO wurtzite est qu'il ne possède pas de plan de symétrie perpendiculaire à l'axe c . Deux arrangements vont donc être possibles pour les atomes de zinc et d'oxygène, définissant la polarité de la structure. Les surfaces sont soit de polarité Zn, si la liaison Zn-O est orientée vers la surface, soit de polarité O dans le cas contraire.

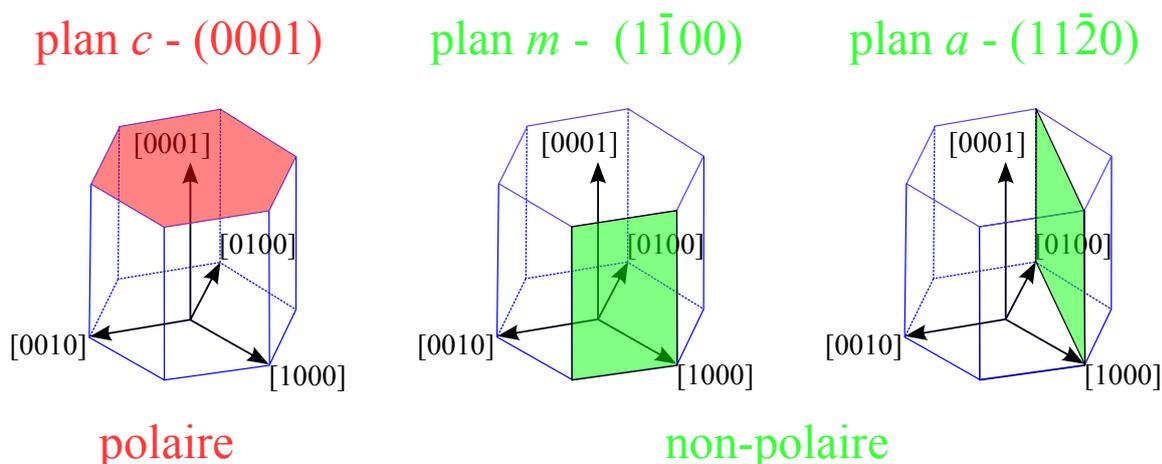
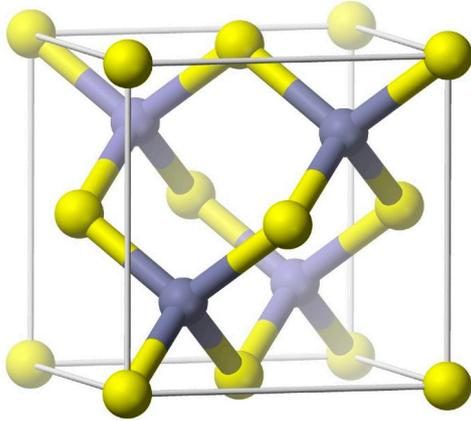


FIGURE 1.3 – Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan C (0001) est un plan polaire. Les plans M ($1\bar{1}00$) et A ($11\bar{2}0$) sont orthogonaux au plan C, ce sont des plans non-polaires.

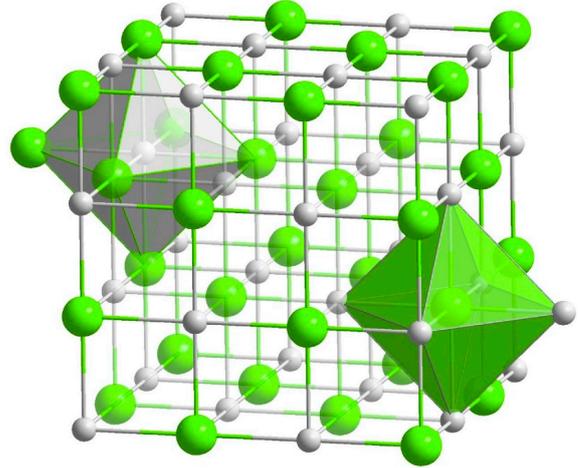
Trois surfaces sont particulièrement importantes, les plans (0001), ($1\bar{1}00$) et ($11\bar{2}0$) (figure 1.3). Le plan (0001), ou plan C, est le plus utilisé en croissance. Les interfaces associées à cette direction de croissance vont être polarisées, on dit que la face C est polaire. Les plans ($1\bar{1}00$) et ($11\bar{2}0$), respectivement plans M et A, sont orthogonaux entre eux mais aussi avec le plan C. Dans ce cas, les effets de polarisation sont dans le plan et ne créent à priori aucune polarisation macroscopique. Ces faces sont donc désignées comme non-polaires.

Le ZnO peut également cristalliser selon deux symétries cubiques, la sphalérite ou blende de zinc, et la halite, structure de type NaCl (figure 1.4). La structure blende de zinc ne peut être obtenue qu'à partir d'une croissance par hétéro-épitaxie sur substrat cubique, par exemple du ZnS [Ash00], preuve de son caractère fortement métastable. Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, comportant chacun un type d'atome, décalés d'un quart par rapport à la diagonale principale de la maille (groupe d'espace $F\bar{4}3m$ dans la notation de Hermann-Mauguin et T_d^2 dans celle de Schoenflies). La structure halite est elle aussi métastable et ne peut être obtenue qu'à haute pression [Bat62b] [Des98]. En effet, le caractère ionique de la liaison Zn-O va être renforcé par la réduction des paramètres du réseau. Les atomes de zinc et d'oxygène vont former deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, séparés par le paramètre du réseau a (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ dans la notation de Hermann-Mauguin et O_h^5 dans celle de Schoenflies). Chaque atome va dans ce cas posséder six voisins, contre quatre dans le cas du tétraèdre des symétries wurtzite et blende de zinc. Cette structure type NaCl est également importante pour une autre raison : le MgO cristallise dans cette

symétrie, et les alliages de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ également lorsque la proportion en magnésium devient trop importante (entre 0,3 et 0,8 selon les auteurs [Cho02] [Bun04]).



structure sphalerite



structure halite

FIGURE 1.4 – Structures cristallographiques sphalérite et halite.

Si la structure wurtzite du ZnO est la plus stable thermodynamiquement sous les conditions normales de température et de pression, la perspective d'obtenir du ZnO cubique et donc par essence non-polaire reste cependant très intéressante. Tous les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse étant de type wurtzite, les développements présentés par la suite concerneront exclusivement cette symétrie.

1.2 Tenseur des contraintes

Le désaccord de maille inhérent au processus d'hétéro-épitaxie entraîne par définition une contrainte résiduelle. Cette contrainte, biaxiale dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance, va induire une forte modification des propriétés physiques, notamment optique. Si la déformation est élastique, la loi de Hooke permet de relier le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ au tenseur des déformations $\bar{\varepsilon}$ via le tenseur d'élasticité \bar{C} . Dans le cas d'un cristal wurtzite, seules cinq constantes élastiques sont nécessaires :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix} \bar{\epsilon}, \quad (1.2)$$

l'axe c (axe de croissance) étant choisi comme axe z . Dans le cas d'une contrainte biaxiale, seuls les éléments diagonaux de $\bar{\epsilon}$ sont conservés, et on obtient

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp} &= \frac{a - a_0}{a_0}, \\ \epsilon_{zz} = \epsilon_{//} &= \frac{c - c_0}{c_0}, \end{aligned} \quad (1.3)$$

où a et c , a_0 et c_0 , sont les paramètres de maille du réseau respectivement avec et sans contraintes. Les deux composantes restantes du tenseur des déformations sont reliées par la relation

$$\epsilon_{//} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \epsilon_{\perp}. \quad (1.4)$$

Les valeurs des paramètres C_{ij} déterminées par Bateman [Bat62a] en 1962 sont compilées dans le tableau 1.1.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
209, 7	121, 1	105, 1	210, 9	42, 5

TABLE 1.1 – Valeurs en GPa des constantes élastiques dans du ZnO [Bat62a].

L'étude du potentiel de déformation est particulièrement importante dans les hétérostructures crues selon des plans polaires, du fait des propriétés de piézoélectricité de la symétrie wurtzite.

1.3 Polarisation

De façon générale, la réaction du milieu à un champ électrique est caractérisée macroscopiquement par une relation locale entre la polarisation volumique \vec{P} et le champ électrique \vec{E} dans le matériau. Dans le cas d'un milieu linéaire homogène anisotrope, $\vec{P} = \epsilon_0 \bar{\chi}_e \vec{E}$, où la quantité adimensionnée $\bar{\chi}_e$ est appelée susceptibilité diélectrique.

A cette polarisation créée par le champ électrique s'ajoute, dans les cristaux piézoélectriques, une polarisation produite sous l'effet d'une contrainte. Le décalage des barycentres des charges induit par cette déformation entraîne l'apparition d'un dipôle à l'échelle de la cellule élémentaire. Le champ de polarisation électrique est lié au tenseur des déformations par le tenseur piézoélectrique. Dans le cas de la symétrie wurtzite, ce tenseur comporte trois éléments indépendants :

$$\vec{P}^{piezo} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \bar{\epsilon}. \quad (1.5)$$

Les éléments e_{31} et e_{33} quantifient la polarisation induite selon l'axe z par une tension uniforme selon cet axe ou dans le plan de croissance. Nous obtenons donc en utilisant la relation 1.4 :

$$P_z^{piezo} = 2(e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}}e_{33})\epsilon_{\perp}. \quad (1.6)$$

La polarisation selon les axes x et y, due à des contraintes de cisaillement (terme e_{15}), est généralement négligée. Nous voyons ici que dans le cas d'hétéro-structures crues selon une face non-polaire (M ou A), les effets de polarisation piézoélectrique seront dans le plan et, en l'absence d'interfaces, ne créeront à priori aucune polarisation macroscopique. Les valeurs des paramètres e_{ij} déterminées par Kobiakov en 1980 sont compilées dans le tableau 1.2.

e_{31}	e_{33}	e_{15}
-0,62	0,96	0,37

TABLE 1.2 – Valeurs en C/m^2 des coefficients du tenseur piézoélectrique dans du ZnO [Kob80].

L'absence de plan de symétrie perpendiculaire à l'axe c dans la structure wurtzite permet intrinsèquement l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur $-0,05 C/m^2$ [Cor94].

Ainsi, la polarisation totale du matériau s'écrit

$$\vec{P} = \epsilon_0 \bar{\chi}_e \vec{E} + \vec{P}^0 \quad (1.7)$$

où

$$\vec{P}^0 = \vec{P}^{piezo} + \vec{P}^{spont}. \quad (1.8)$$

1.4 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques macroscopiques des matériaux sont décrites par le tenseur de la fonction diélectrique, liant le vecteur du déplacement électrique au champ électrique :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}_r \vec{E} + \vec{P}^0. \quad (1.9)$$

Il est possible de démontrer que le tenseur diélectrique $\bar{\varepsilon}_r$ d'un milieu non magnétique transparent est symétrique réel, et donc diagonalisable. En choisissant un axe z parallèle à l'axe c, on obtient dans le cas d'une structure wurtzite :

$$\bar{\varepsilon}_r = \begin{vmatrix} \varepsilon_r^\perp & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_r^\perp & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_r^{\parallel} \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Les propriétés optiques du ZnO wurtzite sont donc par essence anisotropes uniaxiales, d'axe optique parallèle à l'axe c. Selon cet axe, une onde plane se propage avec la même vitesse quelle que soit la polarisation. Pour des ondes se propageant selon toute autre direction, la vitesse est dépendante de la polarisation. En utilisant les équations de Maxwell, il est possible de démontrer que le vecteur indice de réfraction est relié au tenseur diélectrique via l'équation de Fresnel :

$$(n^2 - \varepsilon_r^\perp)(\varepsilon_r^{\parallel} n_z^2 + \varepsilon_r^\perp(n_x^2 + n_y^2) - \varepsilon_r^\perp \varepsilon_r^{\parallel}) = 0 \quad (1.11)$$

Les deux solutions de cette équation forment deux surfaces d'ellipsoïdes :

$$\begin{aligned} n^2 &= \varepsilon_r^\perp, \\ \frac{n_z^2}{\varepsilon_r^\perp} + \frac{n_x^2 + n_y^2}{\varepsilon_r^{\parallel}} &= 1. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Le ZnO wurtzite est par conséquent biréfringent : deux types d'ondes planes peuvent se propager. Dans le cas d'une propagation selon l'axe optique, le cristal est considéré comme isotrope avec un indice de réfraction $n_o = \sqrt{\varepsilon_r^\perp}$ (indice ordinaire). Sinon, l'indice de réfraction dépend de l'angle entre la direction de propagation et l'axe optique. Il est compris entre n_o et $n_e = \sqrt{\varepsilon_r^{\parallel}}$ (indice extraordinaire). Nous voyons que dans la zone de transparence du ZnO les propriétés optiques présentent une légère anisotropie.

1.5 Structure de bande du ZnO

Jusqu'à présent, nous avons considéré le ZnO comme un cristal où les noyaux atomiques sont indépendants et arrangés en réseaux périodiques. Si l'énergie des électrons d'un atome isolé ne peut posséder que des valeurs discrètes et bien définies, conséquence

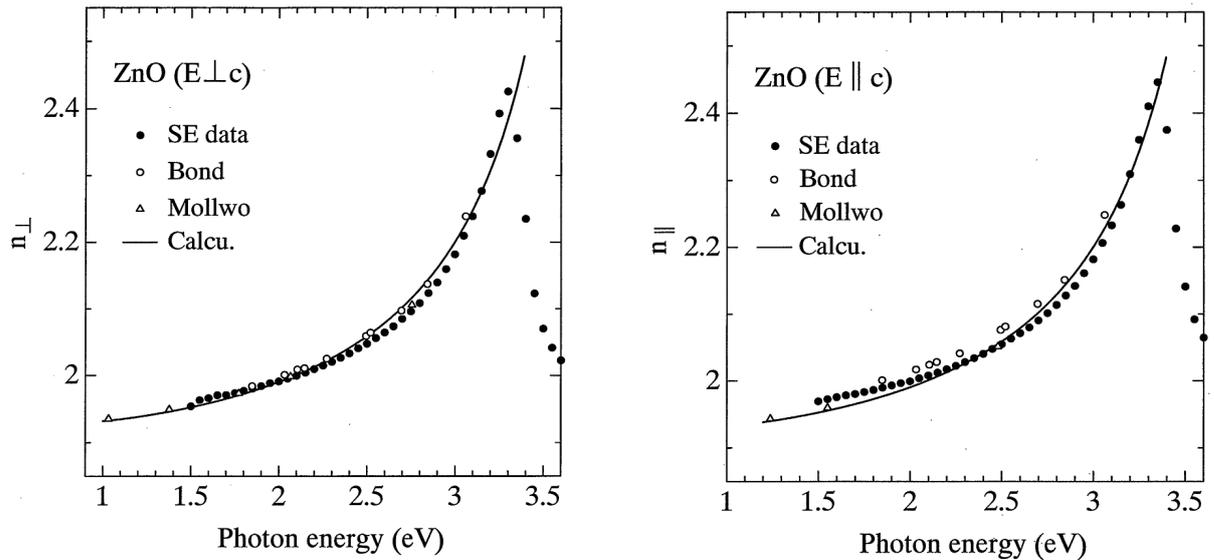


FIGURE 1.5 – Indice de réfraction du ZnO wurtzite [Yos97]. La courbe pleine montre le résultat d'un modèle de Sellmeier.

directe de leur nature ondulatoire, lorsque plusieurs atomes sont considérés les orbitales atomiques se couplent et forment les orbitales moléculaires. Puisque le nombre d'orbitales moléculaires est proportionnel au nombre d'atomes, il est difficile de calculer ces probabilités de présence de manière exacte dans le cas d'un solide massif. D'autant plus que le nombre d'orbitales devenant de plus en plus important, la différence entre chaque niveau d'énergie devient de plus en plus faible, formant finalement des bandes d'énergies continues.

Afin de se ramener à un problème plus raisonnable, plusieurs approximations sont faites, notamment celles de Born-Oppenheimer (décorrélation du mouvement des électrons et de celui des noyaux), l'approximation de Hartree (chaque électron se déplace indépendamment des autres) et l'approximation orbitale (l'état du cristal à N électrons est décrit par N états à un électron).

Malgré ces approximations, il reste difficile de déterminer les états électroniques pour des matériaux massifs. Parmi les nombreux modèles permettant de déterminer la structure de bande, la méthode $k.p$ est particulièrement intéressante car elle nécessite peu de paramètres.

Méthode $k.p$ Sous l'effet du potentiel effectif cristallin des ions du réseau $V(\vec{r})$, le hamiltonien du cristal s'écrit :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (1.13)$$

Ce potentiel étant périodique, les fonctions d'onde électroniques Φ_n possèdent également la même période d'après le théorème de Bloch :

$$\Phi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_n(\vec{k}, \vec{r}), \quad (1.14)$$

où \vec{k} appartient à la première zone de Brillouin (maille élémentaire du réseau réciproque). Les états associés à chaque n forment une bande d'énergie. La théorie k.p consiste à séparer le hamiltonien en deux parties :

$$H u_n(\vec{k}, \vec{r}) = (H_0 + H'_k) u_n(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (1.15)$$

où

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}), \\ H'_k &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \vec{p} \end{aligned} \quad (1.16)$$

puis à traiter le terme H'_k comme une correction perturbative de H_0 , hamiltonien en $k = 0$.

Il est ainsi obtenu la dispersion des énergies électroniques $E_n(\vec{k})$. Il existe des énergies pour lesquelles aucune fonction de Bloch n'est solution de l'équation d'onde : les fonctions d'onde sont amorties, aucune propagation de l'électron n'est possible dans le cristal. Ces régions "interdites" aux électrons forme un vide (gap) entre deux bandes de dispersion, dont la largeur E_g est caractéristique du matériau. L'oxyde de zinc est un matériau semiconducteur à grand gap, c'est-à-dire que les états électroniques de la bande d'énergie inférieure (bande de valence BV) sont séparés de ceux de la bande d'énergie supérieure (bande de conduction BC) par une énergie relativement importante (3,436 eV à 4,2 K [Tho60]). Ce gap est direct : le maximum de la bande de valence la plus haute et le minimum de la bande de conduction la plus basse sont confondus en un même point du réseau réciproque, en l'occurrence au point Γ , point de plus haute symétrie de la zone de Brillouin ($\vec{k}_0 = \vec{0}$). Les paramètres du système, par exemple les masses effectives, vont être calculés au voisinage de ce point.

Masse effective L'approximation de la masse effective consiste à décrire le mouvement des porteurs d'après la seconde loi de Newton, où la relation de dispersion sera considérée comme quasi-quadratique. L'énergie d'un électron de vecteur d'onde \vec{k}_e proche de $\vec{k}_0 = \vec{0}$ dans la bande de conduction s'écrira donc :

$$E_c(\vec{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e^*}, \quad (1.17)$$

et celle d'un trou de vecteur d'onde \vec{k}_h dans une bande de valence

$$E_v(\vec{k}_h) = \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h^*}, \quad (1.18)$$

splitting dû à l'interaction spin-orbite est assez nettement plus faible que celui dû au champ cristallin, un point de vue "naïf" consiste à considérer les états Γ_7 dérivant des états Γ_1 comme principalement de type p_z , et les états Γ_7 et Γ_9 dérivant des états Γ_5 principalement de type $p_{x,y}$. Dans ce cas, les deux transitions de plus basses énergies seront visibles uniquement pour une polarisation perpendiculaire à l'axe c , celle de plus haute énergie uniquement pour une polarisation parallèle à l'axe c (voir figure 1.6). Ce point de vue certes simpliste rend particulièrement bien compte des réalités expérimentales, et sera celui pris en compte par la suite.

La dispersion des valeurs des masses effectives dans la littérature est très importante, en particulier pour les trous (voir la revue [Mor09]). Cette dispersion, due aux difficultés expérimentales et à la méconnaissance des paramètres numériques, n'est pas rédhibitoire dans la mesure où la valeur de la masse effective des électrons, la constante diélectrique et l'énergie de liaison excitonique, qui sont des paramètres assez bien déterminés pour le ZnO, sont liés à la masse effective des trous par la relation 1.20. Les masses que nous avons utilisées lors de cette thèse sont indiquées dans le tableau 1.3.

	$m_{e, //}^*$	$m_{e, \perp}^*$	$m_{hh, //}^*$	$m_{hh, \perp}^*$	$m_{lh, //}^*$	$m_{lh, \perp}^*$	$m_{so, //}^*$	$m_{so, \perp}^*$
Expérimentales [Hüm73]	0,28	0,28	0,59	0,59	0,59	0,59	0,31	0,55
Calculées [Yan11]	0,246	0,329	2,73	2,43	2,73	0,222	0,365	2,54

TABLE 1.3 – Valeurs des masses effectives des porteurs dans le ZnO, déterminées expérimentalement [Hüm73] (première ligne) et calculées [Yan11] (deuxième ligne).

Le modèle de transition bande à bande stipule qu'un matériau semiconducteur est transparent en-dessous du gap, et absorbant au-delà. Néanmoins, cette approximation devient de moins en moins justifiable lorsque la largeur du gap augmente. Le spectre d'absorption d'une couche de ZnO (figure 1.7) obtenu en 1943 par Mollwo [Mol43] est à ce titre particulièrement frappant : il apparaît un pic d'absorption à l'intérieur de la bande d'interdite, associé à la transition excitonique qui fait l'objet de la section suivante.

1.5.2 L'exciton dans le ZnO

Une excitation électronique élémentaire va permettre le transfert d'un électron d'une bande de valence à la bande de conduction. Comme dans le cas de l'interaction proton-électron de l'atome d'hydrogène, l'électron excité et le trou de la bande de valence sont liés par l'attraction Coulombienne et forment une quasi-particule appelée exciton. Si la constante diélectrique du matériau est petite, l'interaction coulombienne est à priori importante et le diamètre de l'exciton petit. L'électron et le trou sont localisés sur un atome unique (ou son environnement proche), c'est un exciton de Frenkel. Si la dis-

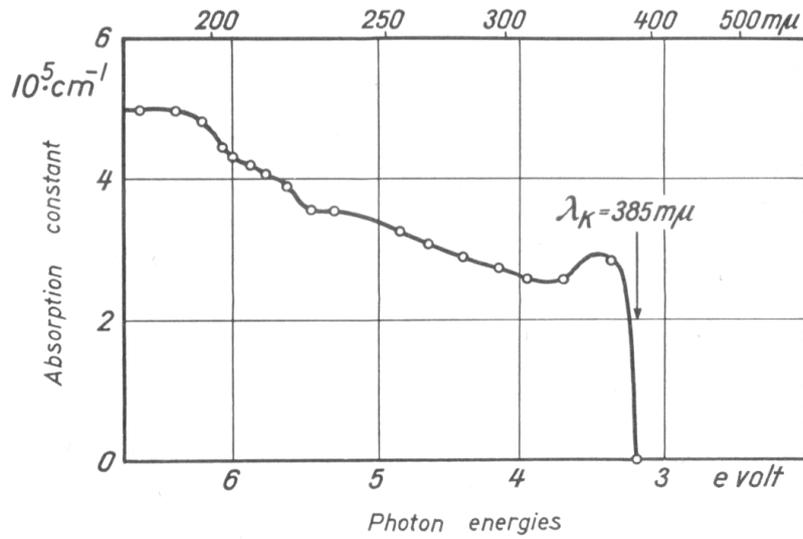


FIGURE 1.7 – Spectre d'absorption d'une couche de ZnO obtenu en 1943 par Mollwo [Mol43].

tance électron-trou est importante vis-à-vis de la maille du réseau, l'exciton possède une énergie de liaison plus faible. On parle d'exciton de Wannier-Mott. Le type d'excitons présents dans le matériau va principalement modifier le type d'approximations à effectuer afin de pouvoir calculer les états propres de la paire électron-trou. Dans les semiconducteurs non-organiques, la constante diélectrique est généralement importante. Dans ce cas d'excitons de Wannier-Mott, le problème est à potentiel central, de type hydrogénoïde. L'exciton se comporte comme un atome d'hydrogène dans un milieu de constante diélectrique ϵ et possède n états d'énergies discrets, auxquels sont associés des énergies de liaison ou d'ionisation définies en fonction de celle de l'atome d'hydrogène $Ry = 13,6 \text{ eV}$:

$$Ry_n^* = \frac{\mu}{n^2 \epsilon^2 m_0} Ry, \quad (1.20)$$

où m_0 est la masse de l'électron libre et μ est la masse relative réduite de la paire électron-trou :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (1.21)$$

L'extension caractéristique de l'exciton est également définie par cette analogie, via le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène $a_B = 0,0529 \text{ nm}$:

$$a_B^* = \frac{\epsilon m_0}{\mu} a_B. \quad (1.22)$$

Dans le ZnO, l'énergie de liaison est particulièrement élevé ($Ry^* = 60 \text{ meV}$) [Tho60] comparativement aux autres semiconducteurs, et son rayon de Bohr relativement faible ($a_B^* = 1.4 \text{ nm}$). Si cette extension spatiale ne semble pas très importante par rapport

aux paramètres de maille (cas limite des excitons de Frenkel), la modélisation des effets excitoniques via l'approximation de Wannier-Mott est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Les excitons construits à partir des trois bandes de valence sont traditionnellement notés A, B et C selon l'énergie de la transition optique associée. L'énergie de liaison excitonique étant principalement dépendante de la constante diélectrique et de la masse des électrons, elle est généralement considérée identique pour les trois excitons.

1.6 Le puits quantique

Les techniques de croissance permettent de construire des hétéro-structures monocouche par monocouche. Il est donc possible d'élaborer des matériaux artificiels où les porteurs seront confinés suivant une ou plusieurs directions. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié des systèmes 2D, qui laissent aux porteurs leur liberté de mouvement suivant deux directions de l'espace et impose une quantification du mouvement suivant la troisième direction. La structure bidimensionnelle la plus simple est le puits quantique, obtenu par superposition de couches de semiconducteurs de gap différent mais de paramètres cristallins proches. Dans le cas où l'épaisseur de la couche de semiconducteur de plus petit gap est suffisamment fine (i.e. faible devant la longueur d'onde de De Broglie du porteur), une quantification en sous-bandes d'énergie est observée. Les effets de quantification de l'énergie ainsi produits ont été observés pour la première fois en 1974 par Dingle et al [Din74] via la mesure de l'absorption de fines couches de GaAs entre du (Ga,Al)As.

L'ajout d'une certaine quantité de magnésium à de l'oxyde de zinc permet d'accroître la bande interdite du matériau. Il a été constaté un accroissement approximativement linéaire d'environ 25 meV par pourcent en Mg, jusqu'à une composition d'environ 40% [Oht99] [Koi05], les paramètres de maille restant suffisamment proches pour ne pas entraîner de trop fortes contraintes aux interfaces. Le système ZnO/(Zn,Mg)O est par conséquent un bon candidat pour la réalisation de composant opérant dans l'ultra-violet.

L'exciton dans un puits quantique Comme dans le cas d'un matériau massif, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou va donner naissance à un exciton. On obtient ici encore, comme en 3D, une suite de raies convergeant vers le fond continu d'absorption bande à bande. Cependant, la quasi-particule est ici fortement bidimensionnelle, ce qui renforce l'énergie de liaison excitonique et décale donc le gap effectif vers les plus basses énergies. Dans un cas purement 2D, l'énergie d'ionisation est quatre fois plus importante que dans le cas 3D. Si cette hypothèse purement bidimensionnelle

est bien sûr irréalisable en pratique, l'énergie de liaison excitonique est nettement plus grande dans les puits quantiques [Din74]. Par conséquent, les excitons sont plus stables dans les puits quantiques, ce qui est favorable à la réalisation de composants opto-électronique efficaces à température ambiante. Ce n'est cependant pas toujours vrai, notamment dans le cas de puits quantique sous l'effet d'un champ électrique.

Le puits quantique sous champ électrique

Si dans un échantillon massif la polarisation totale est neutralisée par les charges libres et les charges de surfaces, ce n'est pas le cas pour les hétérostructures. Le champ de polarisation ainsi créé donne naissance à un champ électrique interne, qui va profondément modifier les propriétés optiques.

Origine du champ électrique Si une tranche de matériau polaire, dans notre cas un puits de ZnO de largeur L_W , est entre deux couches de matériau de polarité différente (une barrière de (Zn,Mg)O) de largeur L_B , alors le problème est équivalent à celui d'un condensateur plan classique.

Une application directe de la relation de Maxwell-Gauss nous donne l'expression de σ_{libre} , la densité de charges libres à l'interface :

$$(\vec{D}_B - \vec{D}_W) \cdot \vec{n}_{BW} = \sigma_{libre} = 0 \quad (1.23)$$

avec \vec{n}_{BW} vecteur unité normal aux interfaces.

Si on prend pour hypothèse l'égalité du potentiel aux limites du système

$$(\vec{E}_B L_B + \vec{E}_W L_W) \cdot \vec{n}_{BW} = 0, \quad (1.24)$$

alors d'après les équations précédentes et l'équation 1.4,

$$\begin{aligned} \vec{E}_W &= \frac{L_B}{\varepsilon_B L_W + \varepsilon_W L_B} (\vec{P}_B^0 - \vec{P}_W^0), \\ \vec{E}_B &= -\frac{L_W}{L_B} \vec{E}_W. \end{aligned} \quad (1.25)$$

La première remarque évidente est que le champ électrique dans le puits sera de signe opposé à celui de la barrière. En posant $\Delta\vec{P} = \vec{P}_B^0 - \vec{P}_W^0$ et en prenant en première approximation $\varepsilon_B = \varepsilon_W$, il vient :

$$\vec{E}_W = \frac{L_B}{L_W + L_B} \frac{\Delta\vec{P}}{\varepsilon_W}. \quad (1.26)$$

Nous voyons que le champ électrique à l'intérieur du puits quantique dépend de la géométrie de l'échantillon. L'influence de la largeur de la barrière en est d'autant plus

importante. La valeur maximale du champ électrique interne F_{max} est égale à $\Delta\vec{P}/\epsilon_B$ et dépend donc directement de la proportion en magnésium dans la barrière. Une augmentation approximativement linéaire a été mesurée par des mesures de photoluminescence résolue en temps [Bre07] :

$$F_{max}(x_{Mg}) = 3,95 * x_{Mg} \text{ MV/cm.} \quad (1.27)$$

Effet du champ électrique sur un puits quantique La figure 1.8 montre le niveau d'énergie et la fonction d'onde du premier état confiné dans un puits quantique sans (a) et avec (b) champ électrique. Cette représentation schématique des états électroniques nous permet de dégager deux phénomènes importants dus au champ électrique. Premièrement, les états confinés dans le puits quantique sont "géométriquement" rapprochés par le champ électrique, et l'énergie de la transition interbande en est donc d'autant diminuée. Deuxièmement, le champ électrique sépare spatialement les électrons et les trous du fait de leur charge opposée. La durée de vie radiative des paires électron-trou étant inversement proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes [And91], le champ électrique aura pour effet de diminuer la durée de vie.

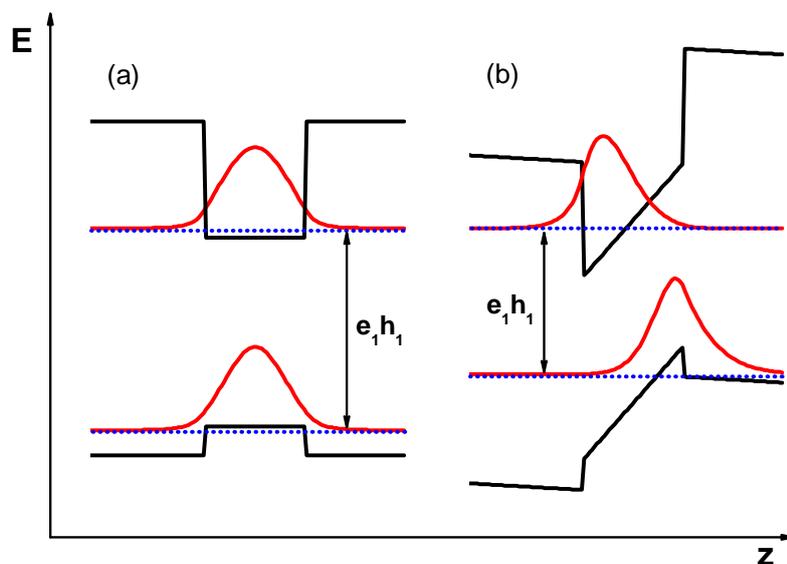


FIGURE 1.8 – Profil de bande d'un puits quantique (a) sans et (b) sous l'effet d'un champ électrique. Les positions énergétiques des niveaux fondamentaux sont indiquées par des lignes horizontales. Les fonctions d'ondes sont également tracées.

1.7 Contexte scientifique

La réalisation de nano-structures à base de ZnO à partir de la fin des années 90 a ravivé l'intérêt de la communauté scientifique pour l'utilisation de ce matériau pour les

composants opto-électroniques. Un des points clés pour la conception de ces composants est la possibilité de faire de l'ingénierie de bande interdite avec des matériaux d'une même famille. Malgré le fait que la plupart des composés ternaires à base de ZnO ne cristallisent pas naturellement en structure wurtzite, les techniques d'épitaxie ont permis de faire la démonstration de l'utilisation des composés ternaires (Mg,Zn)O [Oht98] et (Be,Zn)O [Ryu06] pour obtenir des matériaux à plus grande bande interdite et du ternaire (Cd,Zn)O [Mak01a] pour les plus petits gaps.

Les premiers résultats reportés dans la littérature à propos de puits quantiques datent de 2000 [Mak00b]. Ils portent sur des multi-puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O élaborés par la technique L-MBE (laser molecular beam epitaxy) sur des substrats de ScAlMgO₄ adapté en maille avec le ZnO selon l'axe c . Ces résultats ont notamment été suivis par ceux de l'équipe du CRHEA sur de simples puits quantiques épitaxiés par MBE [Mor05b]. Depuis d'autres techniques, comme l'OMCVD (Organo-Metallic Chemical Vapor Deposition) ou la PLD (Pulse Laser Deposition), ont démontré leur potentiel pour la réalisation de puits quantiques à base de ZnO/(Zn,Mg)O. Les substrats utilisés sont généralement le SCAM, le saphir et le SiC.

L'intérêt croissant pour de telles structures a créé le besoin de substrat de ZnO de bonne qualité. En quelques années la qualité et la taille des substrats a fait une avancée considérable, ouvrant la voie à l'élaboration d'hétéro-structures homo-épitaxiées selon les différents axes cristallins du ZnO.

Les premières études sur les échantillons hétéro-épitaxiés élaborés selon l'axe c ont confirmé l'existence d'un champ électrique interne dû aux effets de polarisations piézoélectrique et spontanée. Ce champ doit disparaître dans le cas de croissance selon des axes non-polaires (a ou m). Au début de cette thèse très peu de résultats étaient disponibles dans la littérature [Cha07]. Dans ce manuscrit nous développerons principalement les résultats obtenus sur des échantillons homo-épitaxiés sur des surfaces non-polaires.

Malgré le fait que le dopage p ne soit toujours pas maîtrisé, ce qui reste un frein au développement de cette filière, de nombreuses démonstrations [Mor09] de la qualité du ZnO pour la réalisation de composants opto-électroniques existent dans la littérature. Les structures utilisées sont dans la plupart des publications des hétéro-structures utilisant un autre matériau pour la partie p du composant (par exemple le GaN).

Les propriétés excitoniques de ZnO ont suscité des études sur d'autres applications potentielles de ce matériau. Citons par exemple l'utilisation de couches de ZnO dans des microcavités pour la réalisation de laser VCSEL [Gui11a] ou de laser à polaritons [Gui11b].

Chapitre 2

Propriétés optiques des puits
quantiques ZnO/(Zn,Mg)O crûs
selon l'axe c

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux résultats obtenus sur les puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O élaborés par MBE selon l'axe c . Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, ces puits sont sujets à un champ électrique interne de part les effets de polarisation spontanée et piézoélectrique. L'effet du champ électrique sur un puits quantique a été étudié dès les années 80, et deux effets majeurs sont à considérer. Le premier effet porte le nom d'effet Stark quantique confiné [Mil84], il se traduit expérimentalement par un décalage vers les basses énergies de la transition fondamentale ("red-shift"). L'effet Franz-Keldysh, qui a en premier lieu été mis en évidence dans les matériaux massifs [Fra58] [Kel58], est un autre effet important du champ électrique sur les propriétés optiques. Pour les puits quantiques larges, il se traduit par une déformation du spectre d'absorption.

Dans un premier temps nous allons commenter et illustrer les effets du champ électrique interne sur les propriétés d'émission en utilisant des résultats obtenus par notre équipe avant le début de cette thèse. Les échantillons étudiés sont hétéro-épitaxiés sur des substrats de saphir et ont des structures similaires, détaillées en annexe. Ils ont été spécialement élaborés pour l'étude du champ électrique, avec en particulier des barrières épaisses afin de pouvoir considérer la valeur du champ comme maximale (voir le paragraphe 1.6 du chapitre précédent). La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'absorption de ces puits quantiques. Nous exposerons dans ce but les résultats d'expériences d'excitation de photoluminescence (PLE) que nous avons effectuées à l'ICPMS à Strasbourg. Nous verrons que les effets à considérer sont différents selon la largeur du puits.

2.1 Propriétés d'émission

Dans cette première partie, nous présentons l'effet du champ électrique sur les propriétés d'émissions des puits quantiques. Avant d'exposer les résultats de photoluminescence continue et résolue en temps qui ont permis de démontrer l'existence d'un champ électrique interne dans les puits quantiques polaires de ZnO/(Zn,Mg)O, nous rappelons les principaux effets d'un tel champ électrique sur les propriétés d'émissions. Ce préambule pédagogique s'appuie sur le calcul numérique des énergies de transitions et du recouvrement des fonctions d'ondes associés aux recombinaisons excitoniques dans un puits quantique. Ces calculs sont effectués dans le cadre du formalisme des fonctions enveloppes et prennent en compte l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, qui comme nous l'avons vu lors du chapitre précédent est particulièrement importante dans le ZnO. Le modèle utilisé est décrit en annexe.

2.1.1 Effet Stark quantique confiné

Sur l'énergie de transition excitonique La figure 2.1 montre l'évolution de l'énergie de la transition fondamentale en fonction de la largeur d'un puits ZnO/Zn_{0,8}Mg_{0,2}O, calculée pour un champ électrique interne nul et maximal (*i.e.* 0,79 MV/cm, voir chapitre précédent). En l'absence de champ électrique interne, le confinement quantique impose une valeur de l'énergie de la transition fondamentale plus grande que celle du matériau massif, quelle que soit la largeur du puits. La décroissance de l'énergie de transition lorsque la largeur du puits augmente caractérise le passage d'un comportement purement 2D (puits quantique) à purement 3D (matériau massif). Sous l'effet du champ électrique, l'énergie de transition décroît plus fortement, et ne tend plus asymptotiquement vers celle du ZnO massif. Pour des largeurs de puits suffisantes, l'énergie de transition est en-dessous du gap du matériau massif. En fait, cette décroissance devient linéaire à partir d'une certaine largeur de puits [Ler98].

Une explication simple est illustrée par la figure 2.2. Pour des puits étroits, la variation de l'énergie de transition est principalement due aux effets de confinement (figure 2.2 a). Dans le cas des puits larges, les porteurs sont confinés dans des puits de potentiel quasi-triangulaires. L'énergie de confinement dans un puits triangulaire étant en première approximation indépendante de la largeur du puits, la variation de l'énergie de transition est uniquement due au rapprochement "géométrique" des niveaux de trous et d'électrons lorsque la largeur du puits augmente (figure 2.2 b). Dans ce cas, la pente de la courbe tracée sur la figure 2.1 donne directement la valeur du champ électrique.

La présence d'un champ électrique interne permet donc d'avoir accès à un plus grand choix d'énergies d'émission, y compris des énergies situées en-dessous de celle du matériau massif.

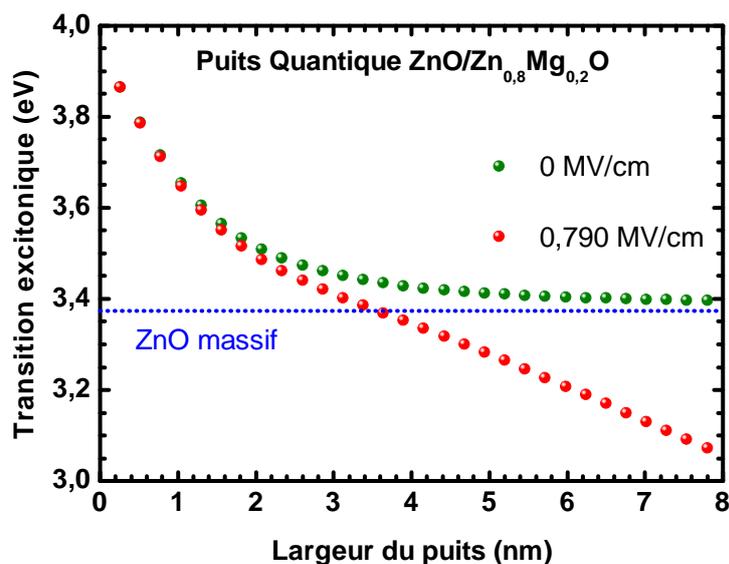


FIGURE 2.1 – Calcul de l'évolution de l'énergie de la transition excitonique en fonction de la largeur d'un puits de ZnO/(Zn,Mg)O sans et avec champ électrique interne. Le trait pointillé représente le gap excitonique du ZnO massif.

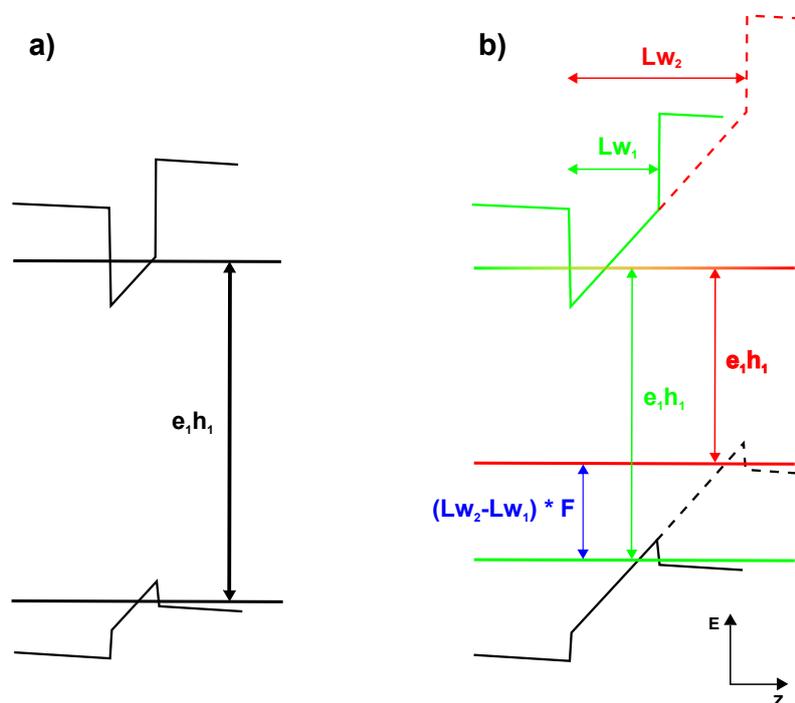


FIGURE 2.2 – Profil de bande de puits quantiques (a) étroit et (b) larges en présence d'un champ électrique F . Les positions énergétiques des niveaux fondamentaux sont indiquées par des lignes horizontales.

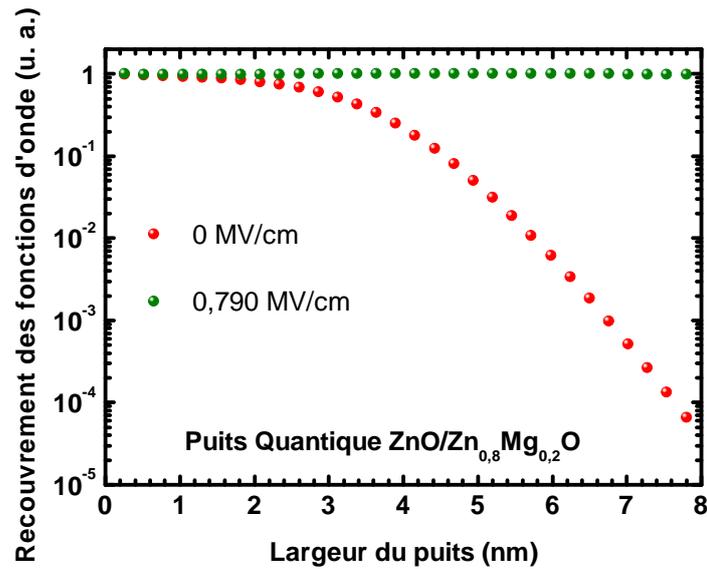


FIGURE 2.3 – Calcul de l'évolution du recouvrement des fonctions d'ondes en fonction de la largeur d'un puits de ZnO/(Zn,Mg)O sans et avec champ électrique interne.

Sur le recouvrement des fonctions d'ondes En absence de champ électrique, le recouvrement des fonctions d'ondes dépend peu de la largeur d'un puits quantique. En effet, les porteurs restent au milieu du puits de potentiel, la seule variation notable est due à la pénétration des fonctions d'ondes des porteurs dans les barrières pour les puits très étroits. Le recouvrement des fonctions d'ondes est donc maximal. Ce n'est plus le cas sous l'effet d'un champ électrique. Nous avons reporté sur la figure 2.3 l'évolution du recouvrement en fonction de la largeur du puits calculé pour les mêmes paramètres que précédemment. Le champ électrique sépare spatialement les électrons et les trous du fait de leur charge opposée, les porteurs sont confinés au niveau des interfaces.

La diminution exponentielle du recouvrement des fonctions d'ondes à partir d'une certaine largeur de puits se traduit par une augmentation exponentielle de la durée de vie de l'exciton. En effet, la durée de vie radiative des paires électron-trou étant inversement proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes [And91], celle-ci dépend donc fortement de la largeur du puits. Cet effet est dévastateur sur l'efficacité quantique : les processus de pertes non-radiatives, thermo-activés, peuvent dans ce cas rapidement devenir plus efficaces que les processus radiatifs. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que c'est le cas dans nos échantillons hétéro-épitaxiés.

Sur l'énergie de liaison de l'exciton En l'absence de champ électrique, le confinement des porteurs augmente l'interaction électron-trou. Par conséquent, l'énergie de liaison de l'exciton dans un puits quantique est toujours supérieure à celle dans le ma-

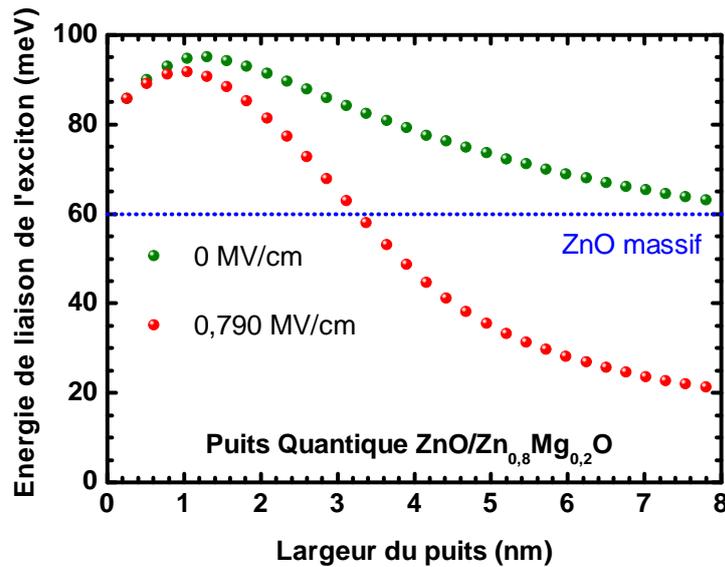


FIGURE 2.4 – Calcul de l'évolution de l'énergie de liaison de l'exciton en fonction de la largeur d'un puits de ZnO/(Zn,Mg)O sans et avec champ électrique interne.

tériau massif (voir figure 2.4). Le champ électrique interne a pour effet de séparer les porteurs, et donc de diminuer leur attraction coulombienne. Pour des puits suffisamment larges, l'énergie de liaison des excitons dans le puits devient inférieure à celle du matériau massif. Il s'agit là d'un autre effet dramatique sur l'efficacité quantique : les excitons sont moins stables sous l'effet du champ électrique. L'image à retenir n'est pas celle d'un exciton étiré par le champ électrique (et qui tendrait donc vers l'exciton 3D) mais celle d'une entité hydrogénoïde à deux dimensions : les porteurs sont maintenus dans deux plans parallèles distincts, les interfaces du puits quantique.

Pour différentes compositions en magnésium de la barrière En présence d'un champ électrique, les propriétés optiques des puits quantiques résultent de la compétition entre deux effets : le confinement quantique et l'effet Stark quantique confiné. Pour les puits étroits, le champ électrique a peu d'effets sur les propriétés optiques, le confinement quantique domine. Pour les puits larges, l'effet Stark quantique confiné modifie significativement les propriétés optiques. Nous avons reporté sur la figure 2.5 le résultat du calcul de l'énergie de la transition excitonique en fonction de largeur des puits pour trois compositions en magnésium de la barrière. Nous avons considéré la variation linéaire du champ électrique avec la composition en magnésium rappelée lors du premier chapitre.

Il est intéressant de remarquer que ces courbes se coupent approximativement en un même point (entre 2 et 2,5 nm), correspondant au changement de régime. Cela peut s'expliquer simplement. Pour des puits de largeur relativement importante (*i.e.*

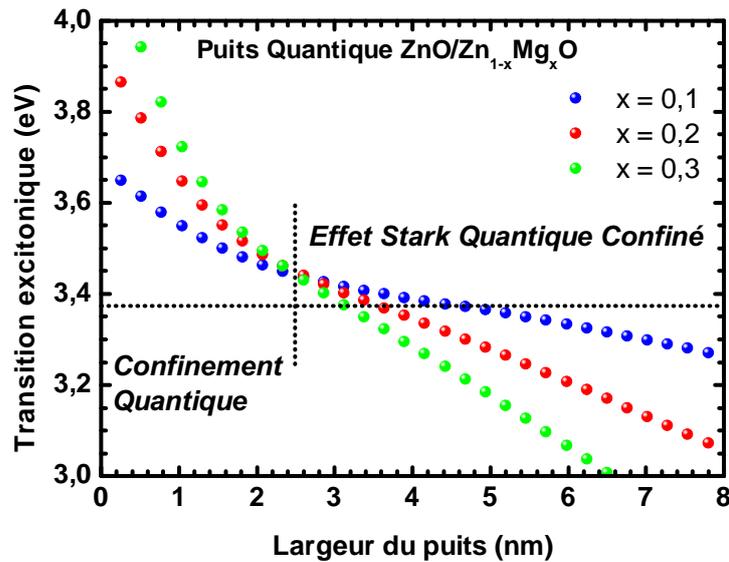


FIGURE 2.5 – Calcul de l'évolution de l'énergie de la transition excitonique en fonction de la largeur d'un puits de ZnO/(Zn,Mg)O pour différentes compositions en magnésium (10, 20 et 30 %)

supérieure au rayon de Bohr de l'exciton), l'énergie de confinement $E_c = \alpha x$ varie approximativement linéairement en fonction de la hauteur des barrières de potentiel (et donc de la composition en magnésium) du fait des masses élevées des porteurs. Nous avons vu au chapitre précédent que l'énergie de transition varie également linéairement en fonction du champ électrique (et donc de la composition en magnésium), avec $F = \beta x$. L'énergie de transition d'un puits quantique de largeur L_w s'écrit donc en première approximation : $E = \alpha x - L_w \beta x + E_g^{ZnO}$. Cette équation montre qu'il existe une largeur de puits pour laquelle l'énergie de la transition est approximativement indépendante de la composition en magnésium.

2.1.2 Ecrantage du champ électrique

Nous avons vu que le fort champ électrique interne présent dans les puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O implique d'importantes modifications des propriétés optiques, notamment une émission en-dessous du gap du matériau massif dans le cas des puits les plus larges. Pourtant, de nombreuses études [Zha05] [Sad05] [Mis06] [Su08] [AS07] rapportent une émission qui reste au dessus du gap quelque soit la largeur du puits. Cette apparente contradiction s'explique par le phénomène "d'écrantage" du champ électrique interne, observé pour la première fois sur des puits quantiques de (In,Ga)As/GaAs [Moo93]. Les porteurs créés par une excitation optique s'accumulent aux interfaces du puits quantique et forment ainsi un dipôle s'opposant au champ électrique interne. L'effet le plus frappant de cette réduction du champ dans l'hétéro-

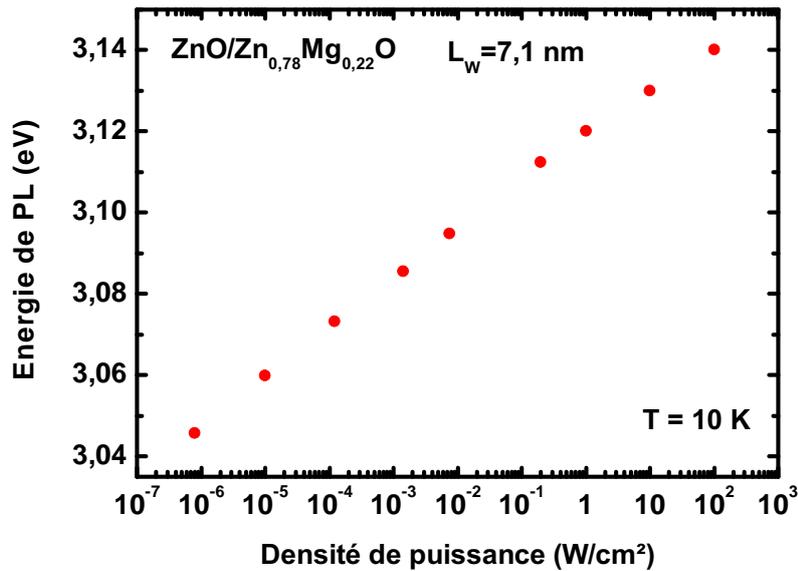


FIGURE 2.6 – Evolution de l'énergie de photoluminescence en fonction de la densité de puissance de l'excitation (source laser He-Cd et argon), pour un puits de 7,1 nm de largeur.

structure résulte en un décalage vers les hautes énergies de la transition interbande en fonction de la densité de porteurs photocréés [Mor05a].

Pour illustrer cet effet, nous avons étudié l'effet de la densité de puissance d'excitation (laser He-Cd et Argon) sur l'énergie de photoluminescence d'un puits quantique polaire de ZnO/(Zn,Mg)O de 7,1 nm d'épaisseur. Le résultat de cette expérience est présentée sur la figure 2.6. L'énergie de luminescence se déplace d'environ 100 meV lorsque la densité de puissance d'excitation évolue sur huit ordres de grandeurs. Nous remarquons que l'énergie de transition reste nettement en-dessous du gap du ZnO massif y compris pour les plus hautes densités. Il est erroné de penser que le champ électrique interne puisse être totalement écranté puisque les dipôles responsables de cet écrantage n'existent qu'en présence d'un champ électrique. L'écrantage peut cependant "remonter" la transition au-dessus du gap du ZnO massif dans le cas de champ électrique plus faible, donnant l'illusion de l'absence de champ électrique interne si aucune attention n'est portée sur la densité d'excitation.

Il est également hasardeux d'affirmer que la mesure obtenue dans le cas d'une très faible excitation (moins d'un $\mu W/cm^2$) correspond au cas limite "non-écranté". Pour mesurer de manière fiable l'énergie de transition, et donc le champ électrique interne, il est nécessaire de suivre l'évolution de l'énergie de transition en fonction de la densité de porteurs. En-dessous d'une densité suffisamment faible, l'énergie de transition devient

quasi-indépendante de la quantité de paires électrons-trous présentes dans le puits quantique. Une méthode élégante consiste à utiliser un laser impulsionnel dans le cadre d'une expérience de photoluminescence résolue en temps afin de suivre l'évolution de la raie de photoluminescence jusqu'à son extinction.

2.1.3 Photoluminescence résolue en temps

La figure 2.7 est une image obtenue dans une expérience de photoluminescence résolue en temps. La source d'excitation est la troisième harmonique (à 355 nm ou 3,49 eV) d'un laser Nd-YAG de forte densité de puissance et de fréquence de répétition de 10 Hz. L'image obtenue représente l'énergie de PL en fonction du temps, dont l'intensité est reproduite selon une échelle de gris. Juste après l'impulsion laser à $t = 0$, la raie de photoluminescence est décalée vers les hautes énergies, le champ électrique interne est partiellement écranté. Au fur et à mesure de la recombinaison des paires électrons-trous, l'énergie de la PL se décale vers les basses énergies, cette phase correspond à la restauration de l'effet Stark quantique confiné. Le régime "non-écranté", où l'énergie de PL est indépendante du temps, est progressivement atteint. Il est ainsi possible de mesurer précisément l'énergie et le temps de déclin de la photoluminescence.

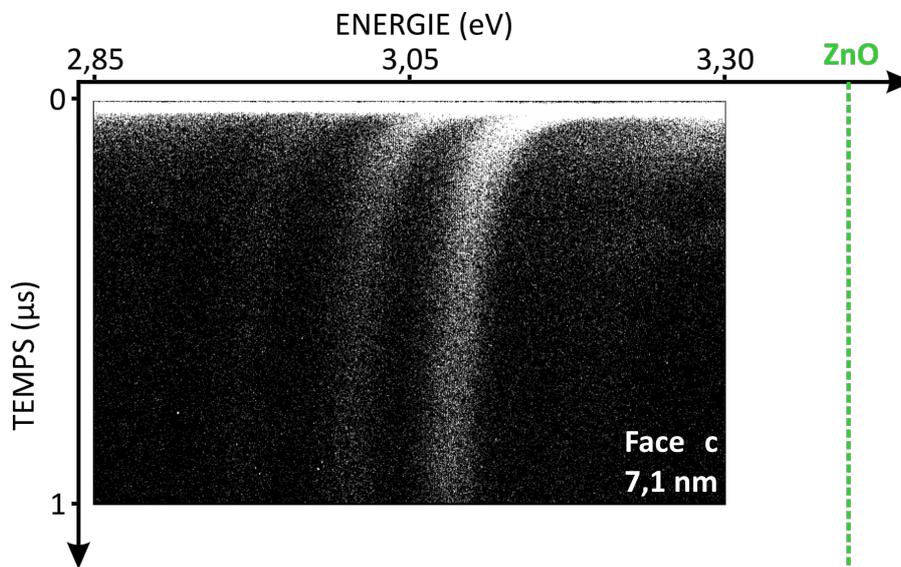


FIGURE 2.7 – Image de photoluminescence résolue en temps pour un puits large de 7,1 nm et de composition de la barrière égale à 16 % de magnésium.

Une expérience de photoluminescence résolue en temps a été utilisée en 2005 [Mor05a] dans le but de déterminer l'énergie de la transition fondamentale pour la série de puits quantiques face C. Dans cette expérience, la source d'excitation est la troisième harmo-

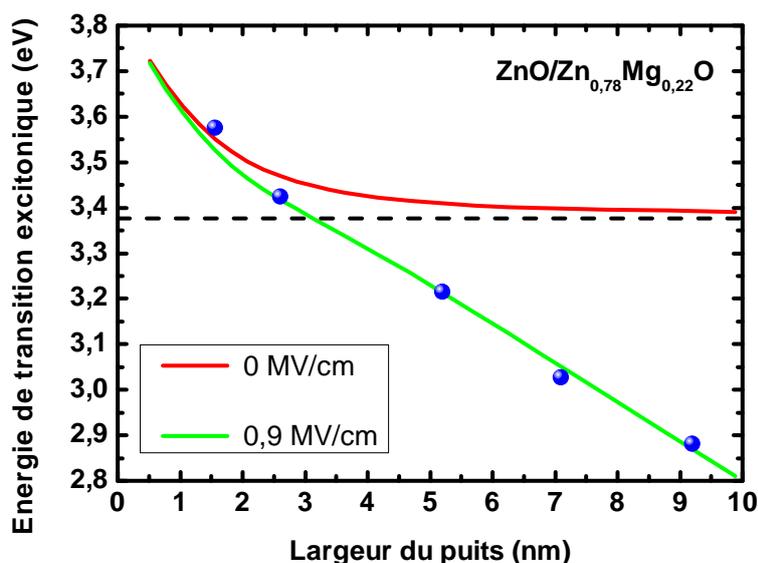


FIGURE 2.8 – Evolution de l'énergie de la transition excitonique en fonction de la largeur du puits. Les points bleus sont des points expérimentaux. Les lignes continues sont le résultat d'un calcul avec un champ électrique interne de 0,9 MV/cm (vert) et sans champ électrique interne (rouge).

nique d'un laser titane-saphir (260 nm, soit 4,77 eV), de largeur temporelle d'environ 2 ps et dont la densité d'énergie typique est de 50 nJ/cm² par impulsion. La cadence de répétition a été ajustée entre 800 Hz et 82 MHz via un dispositif acousto-optique, de manière à obtenir une désexcitation complète entre deux impulsions consécutives. Les énergies et les temps de déclin de photoluminescence en fonction de la largeur du puits extraites de ces expériences sont présentées respectivement sur les figures 2.8 et 2.9 pour les échantillons ayant une composition en magnésium de la barrière de 22 %. Ces données expérimentales ont permis de démontrer l'existence d'un champ électrique interne dans ces systèmes, dont la valeur a été évaluée comme étant de 0,9 MV/cm.

Nous avons vu lors du premier chapitre que la présence d'un champ électrique interne dans ces puits quantiques polaires est attendue pour des raisons de symétrie. Pourtant, les premières publications [Mak00b] [Sun00] [Sun01] [Mak01b] [Sun02] sur les puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O ne donnent aucune indication concernant l'existence d'un tel champ interne. Certains auteurs [Mak00a] [Sun01] [Chi01] affirment même que l'un des avantages de ce système est l'absence de champ électrique intrinsèque. D'autres auteurs [Par05] prétendent que l'effet piézoélectrique est contrebalancé par l'effet de polarisation spontanée. Il a depuis été démontré [Bre07] que c'était l'usage de multi-puits quantiques qui impliquait un faible champ électrique interne, où le "facteur géométrique" réduit le champ électrique interne apparent (cf paragraphe 1.6 du

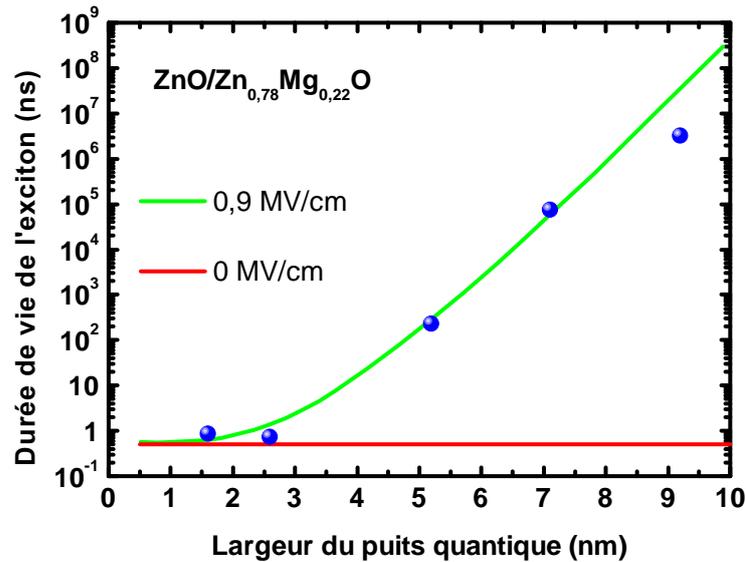


FIGURE 2.9 – Evolution du temps de recombinaison de l'exciton en fonction de la largeur du puits. Les points bleus sont des points expérimentaux. Les lignes continues sont le résultat d'un calcul avec un champ électrique interne de 0,9 MV/cm (vert) et sans champ électrique interne (rouge).

chapitre précédent). Nous avons également vu que l'effet du champ électrique interne est faible pour les puits étroits. Après la publication du travail effectué par le GES en collaboration avec le CRHEA [Mor05a], de nombreux auteurs [Zha07] [Mak08] [Hal09] ont rapporté des valeurs de champ électrique interne comparables à celle mesurée en 2005 à Montpellier.

Nous venons de détailler les effets du champ électrique interne sur les propriétés d'émission de puits quantiques polaires de $\text{ZnO}/(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$. Examinons maintenant leurs propriétés d'absorption.

2.2 Propriétés d'absorption

Nous étudions dans cette partie les propriétés d'absorption des puits quantiques polaires de $\text{ZnO}/(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$. Malheureusement, la présence d'une couche tampon de ZnO sur nos échantillons ne permet pas de mesurer directement l'absorption de ces puits quantiques. Cependant, il est possible d'obtenir des informations sur ces phénomènes à partir d'expériences d'excitation de la photoluminescence (PLE). Avant de poursuivre, il est important de souligner le fait qu'un spectre de PLE n'est pas forcément identique à un spectre d'absorption : il s'agit ici d'observer l'effet de l'énergie d'excitation sur la photoluminescence. En fait, sont sondés simultanément deux effets physiques : d'une

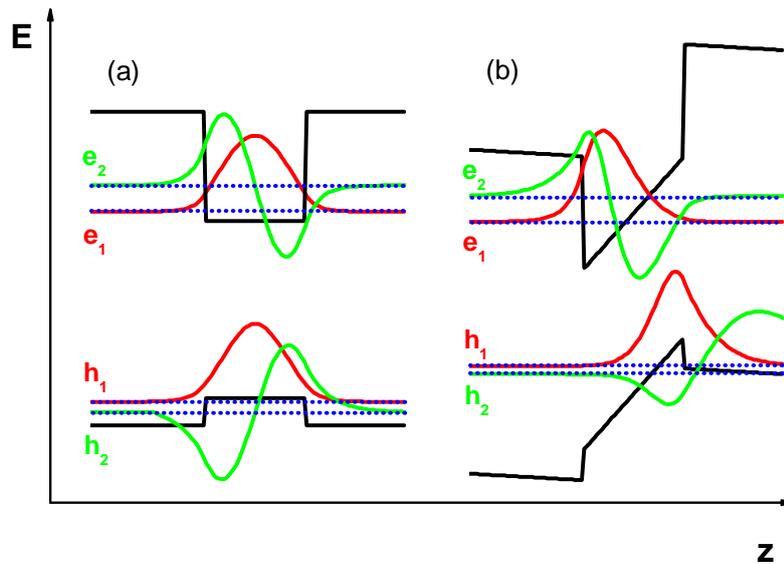


FIGURE 2.10 – Profil de bandes d'un puits de 5,2 nm de largeur avec des barrières contenant 20% de magnésium (a) sans champ électrique interne et (b) avec champ. Les énergies de confinement et les fonctions d'ondes calculées sont également tracées.

part l'absorption du système (*i.e.* la dépendance en énergie du processus de photo-création de porteurs), d'autre part les mécanismes mis en jeux lors de la relaxation des porteurs (*i.e.* la proportion de porteurs photo-crées qui vont se recombiner à l'énergie de détection).

Après un bref rappel de l'effet du champ sur le recouvrement des fonctions d'ondes, nous présenterons les résultats expérimentaux d'excitation de la photoluminescence obtenus à l'IPCMS à Strasbourg. Nous détaillerons ensuite séparément les effets observés, dont l'importance diffère selon la largeur du puits : effets Stark et Franz-Keldysh quantiques confinés sur les puits larges, puis transitions assistées par phonons sur les puits étroits.

Nous avons vu que les porteurs sont spatialement séparés en présence d'un champ électrique, ce qui diminue fortement le recouvrement des fonctions d'onde de l'état fondamental de l'excitons. Le champ électrique interne influe également fortement sur les états d'ordre supérieur. Prenons par exemple un puits de 5,2 nm de ZnO (20 monocouches) entre deux barrières de 100 nm de $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$, et calculons les intégrales de recouvrement.

Les deux premiers états sont tracés sur la figure 2.10, dans une configuration sans (a) et avec (b) champ électrique. Nous voyons que dans le cas "sans champ électrique",

l'intégrale de recouvrement des transitions e_1h_1 et e_2h_2 est maximale ($\simeq 99\%$) et que les transitions e_2h_1 et e_1h_2 sont interdites. En présence d'un champ électrique la situation est différente, l'intégrale de recouvrement de la transition fondamentale est plus faible ($\simeq 5\%$) que celle de la transition e_2h_1 ($\simeq 15\%$). La présence d'un champ électrique rend donc possible des transitions auparavant interdites [Mil86].

2.2.1 Résultats de l'expérience de PLE

L'expérience d'excitation de la photoluminescence a été effectuée à l'IPCMS à Strasbourg. L'émission d'une lampe au xénon est filtrée spectralement par un monochromateur, puis excite les échantillons placés dans un cryostat à bain d'hélium. La photoluminescence est dispersée par un spectromètre et détectée par une caméra CCD. Nous obtenons ainsi des spectres de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Il est possible de tracer des "cartes" d'excitation de la PL à partir des données expérimentales, comme celle présentée sur la figure 2.11 dans le cas d'un échantillon comportant deux puits quantiques de 2,6 et 7,1 nm avec une composition de magnésium dans les barrières de 16 %. L'axe des abscisses correspond à la longueur d'onde d'excitation, celui des ordonnées à la longueur d'onde d'émission. L'intensité de luminescence est codée par une échelle de couleurs, elle décroît du rouge au vert. La zone blanche correspond à une saturation de la CCD due à la réflexion et à la diffusion de la source lumineuse par l'échantillon. En effectuant des coupes verticales nous obtenons des spectres de PL pour différentes longueurs d'ondes d'excitation, et des spectres de PLE en effectuant des coupes horizontales.

Cette image est riche d'informations. En partant des longueurs d'ondes les plus courtes, trois intenses traces horizontales sont visibles, correspondant respectivement à la luminescence de la barrière (338 nm), du puits étroit (362 nm) et du puits large (390 nm). La luminescence de la barrière et celle du puits large sont accompagnées de raies moins intenses correspondant à leurs répliques phonons. Il est aussi remarquable que l'intensité des raies associées à la luminescence de la barrière et du puits étroit restent intenses jusqu'à ce que la longueur d'onde d'excitation passe au-dessus de celle de l'émission, et que donc la raie en question ne soit plus excitée. Dans le cas du puits large, l'intensité diminue significativement bien avant que l'excitation rejoigne la luminescence, signe d'un décalage très important entre les spectres d'excitation et d'émission. La détermination précise de l'absorption sur les premiers états confinés est rendue délicate par la réflexion sur la couche tampon de ZnO pour les longueurs d'ondes supérieures à environ 370 nm.

Sur la figure 2.12 nous avons regroupé les spectres de PL obtenus par une excitation

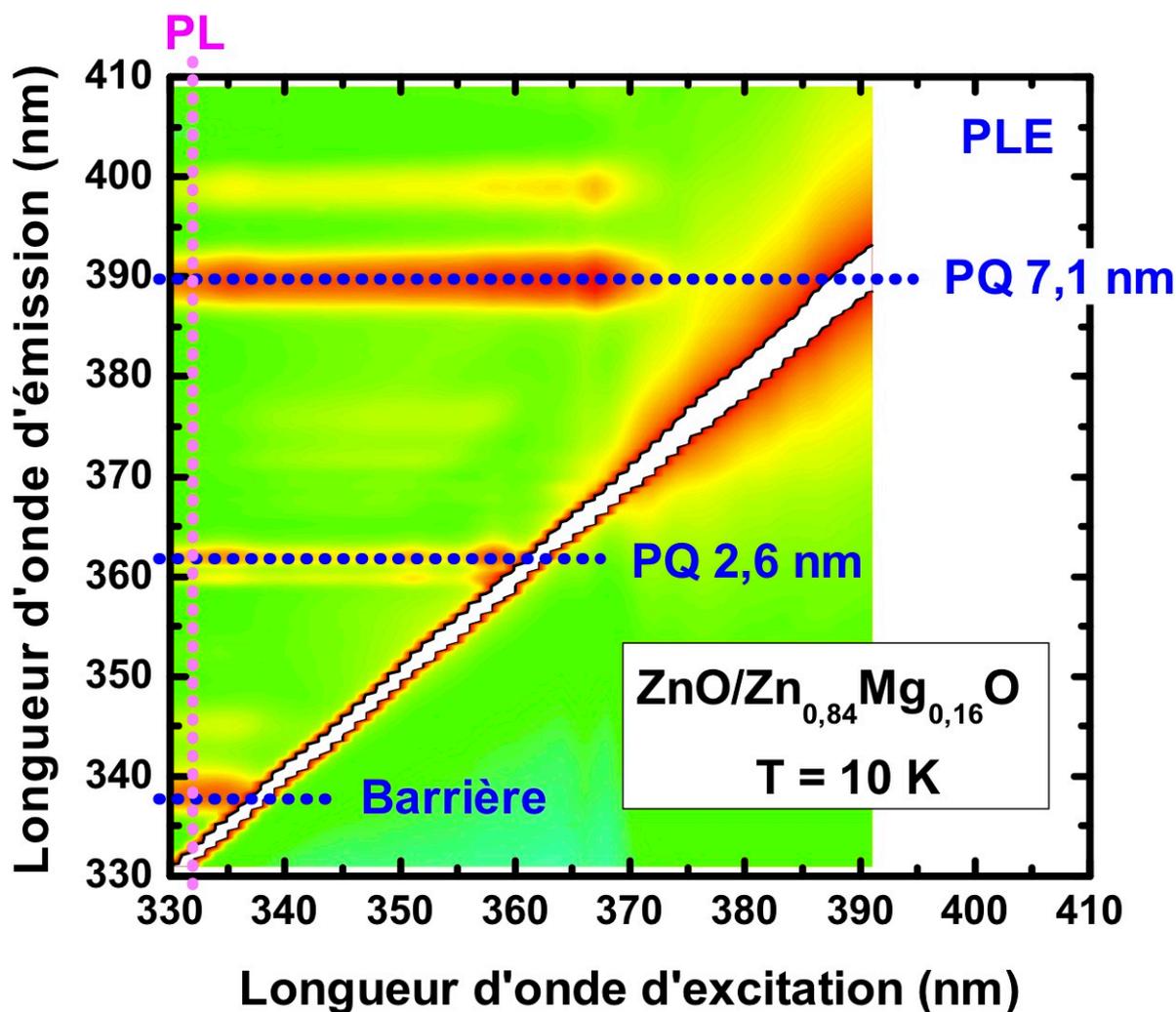


FIGURE 2.11 – Carte d'excitation de la photoluminescence d'un échantillon contenant deux puits de 2,6 et 7,1 nm avec une composition des barrières égale à 16 % en magnésium.

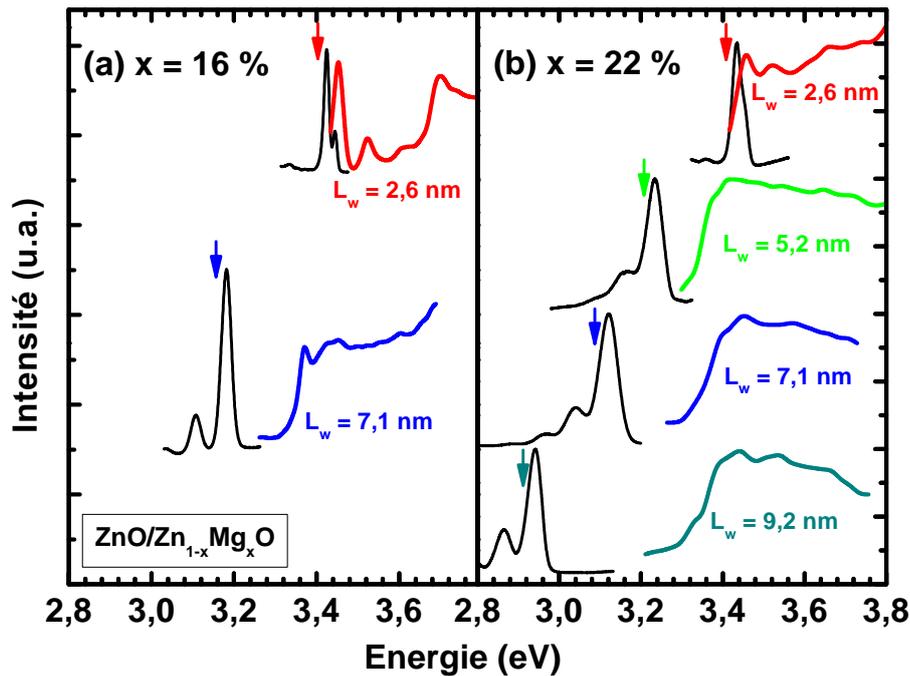


FIGURE 2.12 – Spectre de PL et de PLE de l'ensemble des puits mesurés pour deux compositions de magnésium dans les barrières (a) 16 % et (b) 22 %.

à haute énergie (au-dessus de la barrière) ainsi que les spectres de PLE extraits à l'énergie indiquée par une flèche pour tous les échantillons. Les spectres ont été corrigés par la réponse spectrale du dispositif expérimental. La composition de la barrière est de 16 % pour le panel de gauche et 22 % pour celui de droite.

Nous voyons que la partie haute énergie des spectres de PLE mesurés sur les puits les plus étroits est structurée. Nous détaillerons l'étude de ces structures dans la partie 2.2.3. Pour les puits larges, une première remarque est que la forme générale des spectres de PLE varie en fonction du champ électrique interne. Plus le champ électrique est important (*i.e.* la composition en magnésium est grande), plus le “front d'absorption”¹ est étendu spectralement. Comme nous l'avons vu précédemment, le recouvrement des fonctions d'ondes des premiers niveaux est très faible dans le cas de puits larges à champ électrique interne, et par conséquent l'absorption l'est également. Un fait remarquable sur cette figure est que la distance en énergie entre le front d'absorption et la photoluminescence augmente avec la largeur du puits. De plus, les fronts d'absorptions sont situés dans une gamme d'énergie voisine du gap du ZnO pour tous les échantillons. Chichibu *et al.* [Chi99] ont proposé pour quantifier ces observations de mesurer un pseudo Stokes-shift, défini par la différence entre l'énergie de photolu-

1. Nous utiliserons cette terminologie, incorrecte puisque un spectre de PLE n'est pas le reflet exact de l'absorption, pour faciliter le discours.

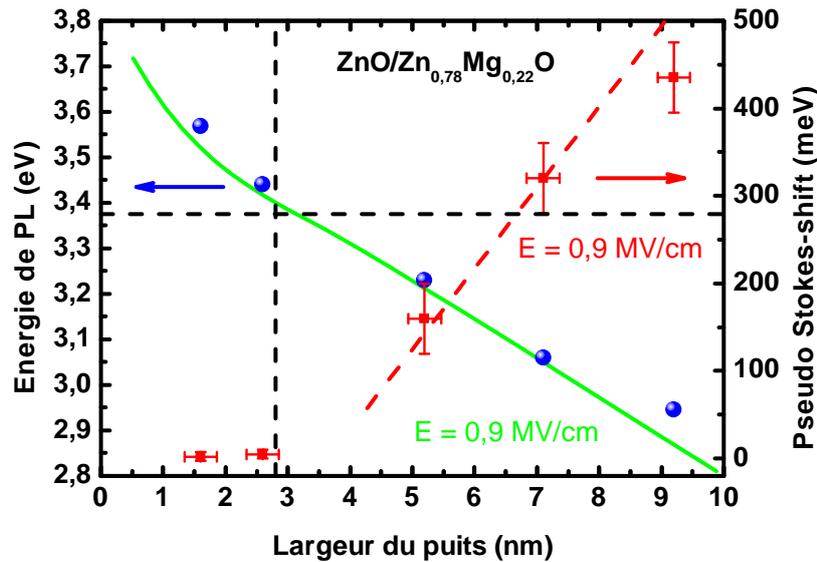


FIGURE 2.13 – Pseudo Stokes-shift (carrés rouges) et énergie de PL (points bleus) en fonction de la largeur du puits. Les points bleus sont des points expérimentaux. La ligne continue verte est le résultat d'un calcul des énergies avec un champ électrique interne de 0,9 MV/cm. La ligne pointillée en rouge représente la pente provoquée par ce champ électrique interne.

minescence et celle pour laquelle l'intensité du spectre de PLE diminue de moitié. Le Stokes-shift est originalement défini comme étant la différence d'énergie entre les états délocalisés, observés en spectroscopie d'absorption, et les états localisés, observés en photoluminescence. Le Stokes-shift dans les puits quantiques est principalement dû à des fluctuations de la largeur du puits et/ou de l'alliage, et le cas échéant à la présence de défauts d'interface [Mil86]. Nous voyons sur la figure 2.13 que pour les puits de largeur supérieure à 3 nm (*i.e.* lorsque les propriétés optiques sont dominées par l'effet Stark quantique confiné) ce pseudo Stokes-shift augmente linéairement avec la largeur du puits. Ce phénomène a été précédemment observé dans des puits quantiques soumis à des champs électriques externes [Mil86] [Mer98] et sujets à un champ électrique interne [Chi99] [Mak04]. La pente de la droite rouge sur la figure 2.13 est simplement le champ électrique interne, dont la valeur est déterminée à partir des expériences de TRPL. Il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et cette droite ce qui démontre que, pour les puits "larges", l'accroissement de la distance entre le front d'absorption et la photoluminescence est due à la présence du champ électrique interne. L'écart observé sur le puits le plus large est certainement dû au fait que l'énergie de la transition fondamentale est décalée vers les hautes énergies sous l'effet de l'écrantage du champ électrique (voir le paragraphe 2.1.2).

Le champ électrique interne est tellement élevé que dans les puits quantiques "larges" les porteurs sont confinés par des potentiels quasi-triangulaires (voir figure 2.2). Dans ce cas, les porteurs de niveaux supérieurs (typiquement au-delà de e_2h_2) ne sont plus confinés que par la variation de potentiel créée par le champ électrique existant dans la barrière de (Zn,Mg)O. Modéliser l'absorption de cas aussi complexes par notre modèle peut amener à des conclusions erronées, puisque le recouvrement des fonctions d'ondes situées dans ce "pseudo-continuum" est principalement dépendant de paramètres assez mal connus (*e.g.* les valeurs exactes du champ électrique et des masses des porteurs dans la barrière). Cette démarche serait d'autant plus critiquable que notre calcul ne tient pas compte d'autres effets dont l'importance peut se révéler considérable, notamment l'accrochage des bandes à la surface des échantillons, l'interaction entre les différentes bandes de valence et de conduction, etc.

2.2.2 Puits larges : effet Stark quantique confiné ou effet Franz-Keldysh quantique confiné ?

L'effet d'un champ électrique sur l'absorption des puits quantiques a fait l'objet de nombreuses publications depuis les années 80. Bastard *et al.* [Bas83] ont montré que lorsqu'un puits quantique de GaAs est soumis à un champ électrique externe, le recouvrement des fonctions d'ondes de l'état fondamental varie peu dans un puits étroit. Par contre dans le cas d'un puits large cette même quantité est très dépendante du champ électrique. C'est l'effet Stark quantique confiné. Suite à des résultats expérimentaux sur ce même système [Mil85], Miller *et al.* ont été amené à introduire un nouvel effet dû au champ électrique : l'effet Franz-Keldysh quantique confiné [Mil86]. L'effet Franz-Keldysh est un effet du champ électrique sur l'absorption d'un matériau massif résumé sur la figure 2.14. Sous l'effet du champ électrique, les porteurs ont des fonctions d'ondes oscillatoires dans les bandes de valence et de conduction et exponentielles décroissantes dans la bande interdite. Du point de vue expérimental, une absorption à des énergies inférieures au gap du matériau est mesurée. Le comportement pseudo-périodique de l'absorption au-delà de la bande interdite est plus difficilement observé.

Miller *et al.* [Mil86] ont démontré que si l'effet Stark quantique confiné domine dans les puits quantiques étroits, l'effet de Franz-Keldysh ne peut plus être négligé lorsque la largeur du puits et/ou le champ électrique augmente, le système tendant vers le cas du matériau massif soumis à un champ électrique. Cependant, leur modèle considérant des barrières infinies et négligeant les interactions coulombiennes, il n'est clairement pas directement applicable à notre problème, puisqu'il est notoire que les phénomènes excitoniques sont importants dans le ZnO. Ils remarquent cependant que,

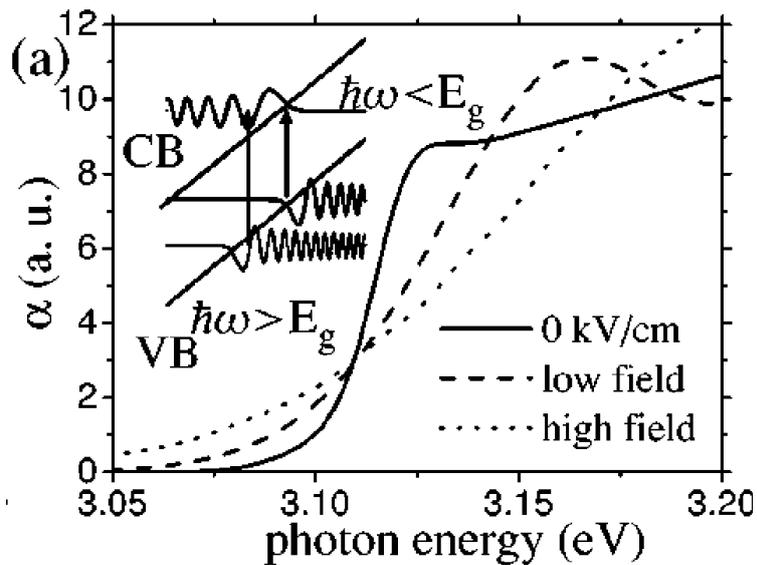


FIGURE 2.14 – Observation expérimentale de l'effet Franz-Keldysh dans du (In,Ga)N massif [Ren02].

pour un champ électrique de 0,1 MV/cm, la transition d'une absorption type "fortement confiné" à une absorption type "massif" est très rapide, dès que la largeur du puits dépasse le diamètre de Bohr de l'exciton (environ 30 nm dans le GaAs massif). Merbach *et al.* [Mer98] ont développé une méthode théorique modélisant l'absorption excitonique dans des structures de ZnSe sous champ électrique. Ils confirment notamment que le paramètre important pour distinguer les différents régimes d'absorption est effectivement le rayon de Bohr de l'exciton. Pour des puits étroits, de largeur inférieure ou environ égale au rayon de Bohr de l'exciton 3D, le champ électrique modifie peu le spectre d'absorption. Pour des puits de largeurs plusieurs fois supérieures au rayon de Bohr de l'exciton 3D, les excitons sont rapidement dissociés, ce qui se traduit principalement par un élargissement des pics excitoniques en fonction du champ électrique. L'absorption tend d'après les auteurs progressivement vers celle du matériau massif soumis à un même champ électrique, l'effet Franz-Keldysh n'étant observable que sur des puits très larges (au-delà d'une dizaine de rayon de Bohr).

Le puits le plus large que nous ayons étudié étant inférieur à sept rayons de Bohr, nous sommes dans un cas limite entre les effets Stark et Franz-Keldysh quantiques confinés. Les spectres de PL et de PLE pour les deux puits larges de 7,1 nm (environ cinq rayons de Bohr) dont la composition de la barrière diffère (respectivement (a) 22 % et (b) 16 %, *i.e.* $F = 0,9$ et $0,65$ MV/cm) sont rassemblés sur la figure 2.15.

Nous retrouvons ici le premier effet du champ électrique : l'émission est fortement

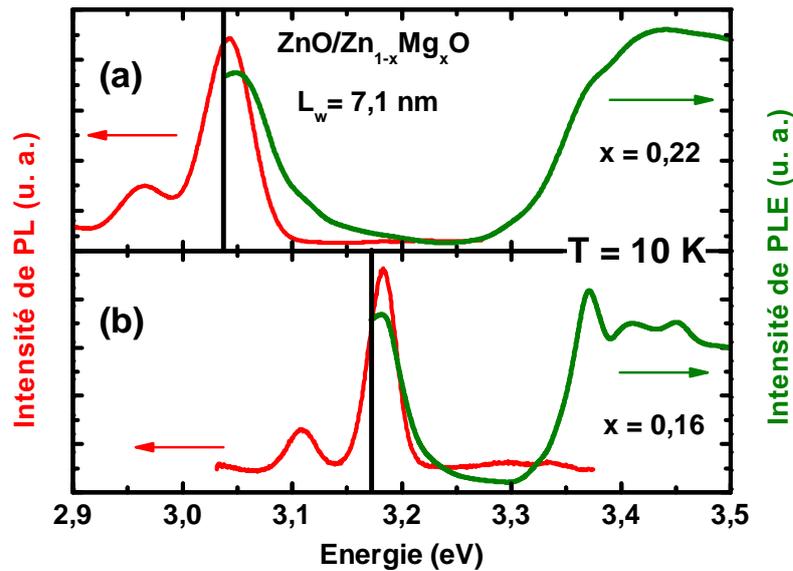


FIGURE 2.15 – Spectres de PL (en rouge) et de PLE (en vert) pour des puits larges de 7,1 nm et de composition de la barrière égale à (a) 22 % et (b) 16 %. Les traits verticaux indiquent l'énergie à laquelle les spectres de PLE ont été enregistrés.

décalée vers les basses énergies, d'environ (a) 340 et (b) 220 meV par rapport au cas d'un puits quantique sans champ électrique interne. Le champ électrique a également un effet important sur les spectres de PLE : le pseudo Stokes-shift augmente avec le champ électrique, l'absorption de ces puits larges ne devient conséquente qu'à des énergies comparables au gap du matériau massif. La détermination précise de l'absorption sur les premiers états confinés est délicate, la réflexion de la lampe sur le substrat formant une ligne de base conséquente. Nous constatons également une pente du front d'absorption plus faible et un élargissement des pics pour la composition en magnésium la plus importante, autres effets prévus de l'effet Stark quantique confiné. Les structures présentes à haute énergie sur le spectre de PLE de la figure 2.15 b) correspondent à un phénomène de ré-absorption de photons émis par le puits quantique plus étroit également présent dans l'échantillon. Dans ce cas un photon émis par le puits quantique étroit est absorbé par le puits large, et provoque ainsi un pic dans le spectre de PLE.

Une étude détaillée de l'absorption de puits quantiques larges (*i.e.* grand par rapport au rayon de Bohr 3D) et siège d'un champ électrique très important (*i.e.* formant un puits quasi-triangulaire) requiert l'élaboration d'un modèle théorique complexe. Nous notons tout de même que l'absorption de telles structures semble tendre vers celle d'un matériau massif soumis au même champ électrique. Nous n'observons pas clairement des structures périodiques sur les spectres de PLE qui indiqueraient que l'absorption

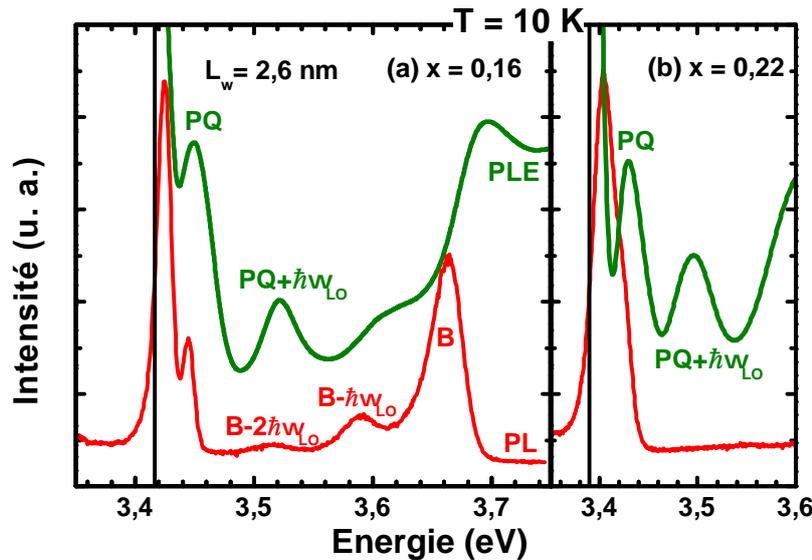


FIGURE 2.16 – Spectres de PL (en rouge) et de PLE (en vert) pour des puits étroits de 2,6 nm et de composition de la barrière égale à (a) 16 % et (b) 22 %. Les traits verticaux indiquent l'énergie à laquelle les spectres de PLE ont été enregistrés.

est en régime Franz-Keldysh quantique confiné. Les résultats obtenus sont en revanche tout à fait cohérents avec une absorption dominée par l'effet Stark quantique confiné.

2.2.3 Puits étroits : transitions assistées par phonons

Etudions maintenant les résultats obtenus sur les puits étroits. Les spectres de PL et de PLE d'un puits de 2,6 nm de large sont tracés sur la figure 2.16 (a), pour une composition en magnésium de 16 %. L'émission de la barrière est observée à haute énergie (3,66 eV), suivie de deux répliques phonons longitudinaux optiques (LO). L'émission du puits quantique est composé de deux pics, attribués à une fluctuation de l'épaisseur du puits d'une mono-couche [Mor05a]. Le spectre de PLE enregistré à 3,41 eV indique une forte absorption à 3,45 eV, due au premier niveau d'excitons confinés dans le puits. Le pic est marqué, et l'écart entre les premiers pics observés en PL et en PLE est relativement faible (environ 5 meV), ce qui prouve que les interfaces sont d'excellente qualité, relativement "lisses" à l'échelle de l'exciton [Mas89]. Ceci prouve également que le champ électrique a peu d'effet sur l'absorption du niveau fondamental. En effet l'exciton est peu "déformé" dans ce puits de largeur inférieure à deux fois le rayon de Bohr 3D, le calcul du recouvrement de e_1h_1 nous donnant une valeur de 70 %.

Un autre pic est observé à plus haute énergie, environ 3,52 eV. Discutons de l'origine de cette absorption. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, il existe plusieurs bandes de valence dans le ZnO. Cependant l'exciton C peut être rapidement écarté,

ces puits quantiques étant crûs sur du ZnO face c : l'effet de mélange des bandes de valence est exclu, l'exciton C ne peut interagir avec la lumière selon l'axe c dans une structure non contrainte [Mor05b] [Gil01a]. Il ne s'agit pas non plus de l'observation du splitting entre les excitons A et B, ces bandes de valence étant séparées de seulement quelques meV. Nous avons également vu que des transitions originellement interdites (e.g. e_1h_2) pouvaient se produire dans un PQ sujet à un champ électrique. Cependant l'énergie de ces niveaux excités dépend très fortement de la hauteur de barrière. Le spectre de PLE pour un puits de même largeur (2,6 nm) mais de composition en magnésium différente (22 %) présenté sur la figure 2.16 nous permet d'exclure cette hypothèse : la même différence d'énergie d'environ 70 meV est observé. Cette différence d'énergie est compatible avec la création d'excitons assistée par phonons dans le PQ. Examinons cette hypothèse.

La création d'excitons via des mécanismes impliquant les phonons a été étudiée par de nombreux auteurs, principalement par des expériences d'absorption et/ou de réflectivité. Citons notamment Liang et Yoffe [Lia68] dans le cas de ZnO massif, Dingle *et al.* [Din71] ou encore Shan *et al.* [Sha98] sur des films de GaN. Ils observent une structure supplémentaire à plus haute énergie que celle de l'exciton libre, énergétiquement séparée de celui-ci par un phonon optique longitudinal (LO). L'excitation de la photoluminescence s'est révélée être également un outil approprié pour étudier les interactions exciton-phonon [Moo89] [Kov96]. Les structures optiques révélées dans ce cas peuvent être liées soit à des phénomènes complexes de diffusion des porteurs avec le champ des phonons, soit à la formation directe d'un polaron, état lié exciton-phonon. Nous allons envisager séparément ces deux hypothèses et les confronter à nos résultats expérimentaux.

Différence de processus de relaxation des excitons ? Les paires électrons-trous peuvent être créées par absorption de photons d'énergie plus grande que celle de l'état fondamental E_0 . Avant de se recombiner, elles doivent perdre cet excès d'énergie par émission de phonons de nombre d'onde k approprié afin d'atteindre la bande excitonique à $k = 0$, où les excitons se couplent avec le champ électromagnétique en émettant un photon d'énergie E_0 . Pour la clarté du discours nous allons envisager deux cas simples représentés sur la figure 2.17 qui peuvent être très facilement généralisés.

Premier cas (partie gauche de la figure 2.17 (a)) : la paire électron-trou est créée avec une énergie $E_1 = E_0 + \hbar\omega_{LO}$, où $\hbar\omega_{LO}$ est l'énergie d'un phonon LO. La relaxation vers l'état fondamental se fait par émission d'un phonon optique, processus dont le temps typique est de l'ordre de la picoseconde [Per75]. Deuxième cas (partie droite de la figure 2.17 (a)) : la paire est créée avec une énergie $E_2 < E_1$, le processus de relaxation

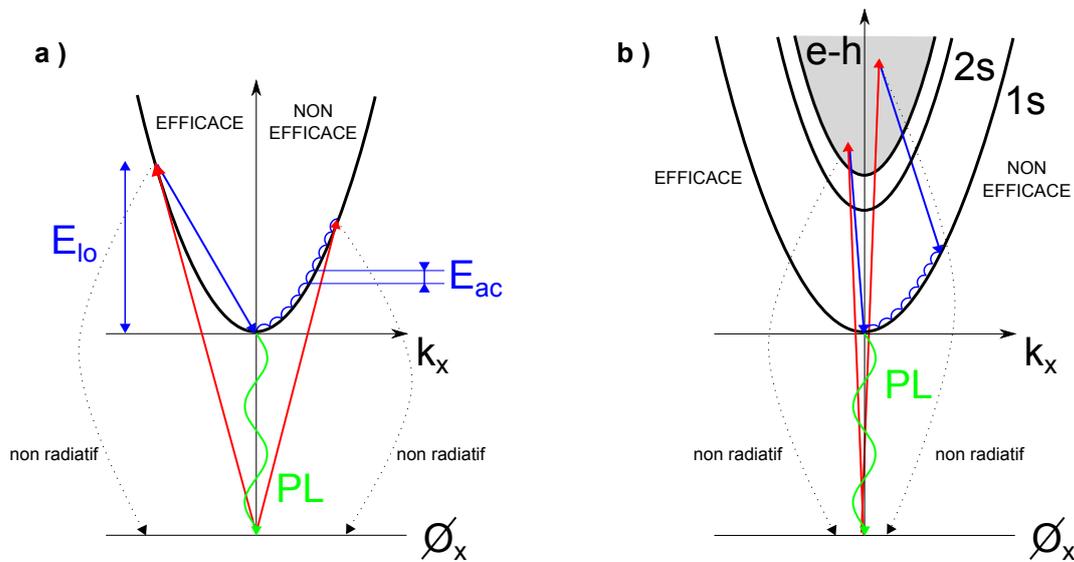


FIGURE 2.17 – Schéma représentant les processus de relaxations des porteurs par émission d'un phonon optique (processus efficace) ou émission de plusieurs phonons acoustiques (processus non-efficace). La conservation du vecteur d'onde n'est pas respectée dans la partie (a) de la figure.

par émission de phonon optique n'est plus possible. Dans ce cas la relaxation se produit par émission de phonons acoustiques, dont le temps typique est de l'ordre de la centaine de picosecondes [Per75].

Avant de poursuivre il est important de souligner que cette représentation des mécanismes mis en jeu est très simpliste. La prise en compte de la règle de conservation du vecteur d'onde nous amène à un schéma un peu plus complexe représenté figure 2.17 (b). Le nombre d'onde du photon est bien plus petit que celui d'un exciton d'énergie $E_0 + \hbar\omega_{LO}$: il est nécessaire de prendre en compte l'absorption sur les niveaux excités (2s, 3s, etc. puis continuum électron-trou). Cependant les mécanismes de relaxation possibles restent les mêmes.

En plus de ces deux processus de relaxation suivis de la recombinaison radiative des porteurs, il faut également envisager des processus de recombinaisons non-radiatives, typiquement sur des défauts du système. Il est clair que, puisque la relaxation via des phonons acoustiques est beaucoup plus lente que celle via des phonons optiques, la probabilité de recombinaison non-radiative est bien plus importante dans le cas où $E_{photon} \neq E_0 + n * \hbar\omega_{LO}$, où n est un nombre entier. Ainsi la relaxation assistée par des phonons acoustiques ne contribue pas de manière aussi efficace que celle via des phonons optiques au remplissage de l'état fondamental E_0 : on observe des oscillations de période

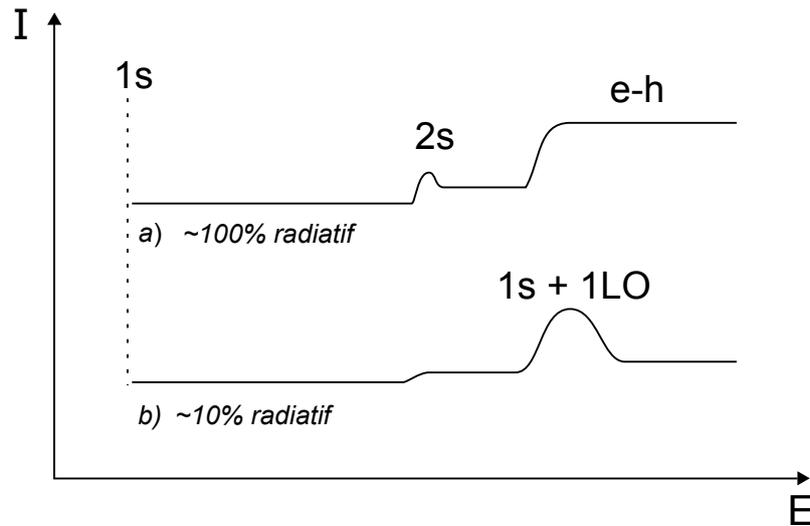


FIGURE 2.18 – Schéma des spectres de PLE qui seraient obtenus dans le cas où (a) 100 % des recombinaisons sont radiatives et (b) seules 10 % des recombinaisons sont radiatives. Le processus de formation d'exciton assistée par les phonons optiques présenté au paragraphe 2.2.3 n'est pas pris en compte.

$\hbar\omega_{LO}$ aux énergies $E > E_0$ dans le spectre de PLE, le processus de relaxation par les phonons acoustiques déformant la partie de haute énergie de chaque oscillation [Per75].

Nous avons représenté sur la figure 2.18 un schéma des spectres de PLE qui seraient obtenus dans le cas où (a) le système est purement radiatif et (b) une minorité des recombinaisons sont radiatives. Dans ce dernier cas, il est possible d'observer un pic à l'énergie $E_0 + \hbar\omega_{LO}$ dans le spectre de PLE. Par contre, il est clair que dans le cas où 100 % des recombinaisons sont radiatives il est impossible d'observer la différence d'efficacité entre les processus faisant intervenir les phonons acoustiques ou optiques, puisque toutes les paires électrons-trous se recombinent radiativement. Les études précédentes sur ces échantillons ayant montré que les processus de recombinaison sont très majoritairement radiatifs à basse température [Mor05a], cette première hypothèse semble donc exclue.

Formation d'excitons assistée par les phonons ? La principale interaction entre les porteurs et les phonons dans les matériaux ioniques comme le ZnO est l'interaction de Fröhlich [Frö50], où le champ électrique rayonné par les phonons optiques interagit avec les charges des excitons. Dans les cristaux ioniques certains des atomes sont chargés positivement, tandis que d'autres le sont négativement. Un phonon optique fait vibrer les différents ions en opposition de phase, créant ainsi un champ de polarisation. La polarisation crée un champ électrique qui diffuse les électrons, source du couplage

polaire, ce couplage étant quasi uniquement produit avec les phonons longitudinaux. Le terme de polaron est utilisé pour décrire un électron en interaction avec des phonons. Dans le cas d'un couplage faible entre un électron fortement localisé (dont l'énergie cinétique est négligée) et des phonons ayant tous la même énergie, Fröhlich a démontré [Frö54] que l'expression de la constante de couplage, dite constante de polaron, est :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{m}{2\hbar\omega_{LO}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad (2.1)$$

La valeur de cette constante de couplage est de 0,85 dans le ZnO et 0,81 dans le ZnS [Dal71]. Ces valeurs sont plus importantes que dans les composés III-V comme le GaN (0,44) [Jr73] et surtout le GaAs (0,068) [Ada85].

Il est possible d'appliquer ce modèle à un seul exciton fortement localisé en interaction avec des phonons LO ayant tous la même énergie, à $T = 0$ K (modèle d'Einstein dans le cadre du modèle des bosons indépendants [Mah00]). Dans ce cas la fonction spectrale, qui ici représente la probabilité des transitions, est une série de pics de Dirac séparés d'exactly ω_0 , dont la distribution en amplitude suit une distribution de Poisson :

$$A(\omega) = 2\pi e^{-g} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{g^l}{l!} \delta(\omega - \varepsilon_c + (g - l)\omega_0) \quad (2.2)$$

où ε_c est l'énergie de l'exciton interagissant avec des phonons d'énergie ω_0 , et g la constante de couplage. Nous avons tracé la fonction spectrale pour différentes valeurs de couplage sur la figure 2.19. L'interprétation la plus simple est que les termes $l > 0$ vont correspondre à la création de l phonons, la raie zéro-phonon étant tout simplement la transition ne faisant intervenir aucun phonon.

Ainsi une transition assistée par phonons a lieu lorsqu'un photon incident crée simultanément un exciton et un (ou plusieurs) phonon LO, ce qui entraîne une modification du spectre d'absorption ou de réflectivité à cette énergie. Cet effet est illustré par la figure 2.20 dans le cas d'un centre d'impureté dans ZnTe [Die62] : l'émission et l'absorption sont des images miroirs par rapport à la ligne zéro-phonon.

Comparaison avec l'expérience. Combiner la spectroscopie de réflectivité et la PLE est donc une approche adaptée à la discrimination du phénomène dominant dans les systèmes étudiés. Sur la figure 2.21 nous avons représenté les spectres de réflectivité et de PLE pour le puits de 2,6 nm avec 16 % de magnésium dans la barrière. La structure observée dans le spectre de PLE à 3,52 eV correspond à une structure sur le spectre de réflectivité. Cette concordance nous conduit à attribuer cette structure à la formation d'excitons assistée par phonons plutôt que la signature d'une différence d'efficacité de

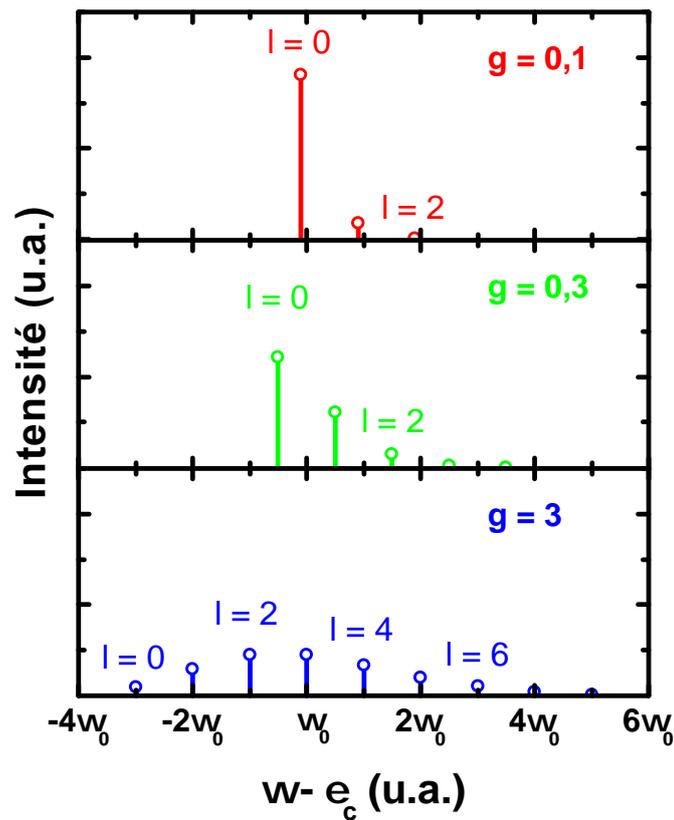


FIGURE 2.19 – Fonction spectrale obtenue via le modèle d'Einstein dans cadre du modèle des bosons indépendants pour trois valeurs de couplages g .

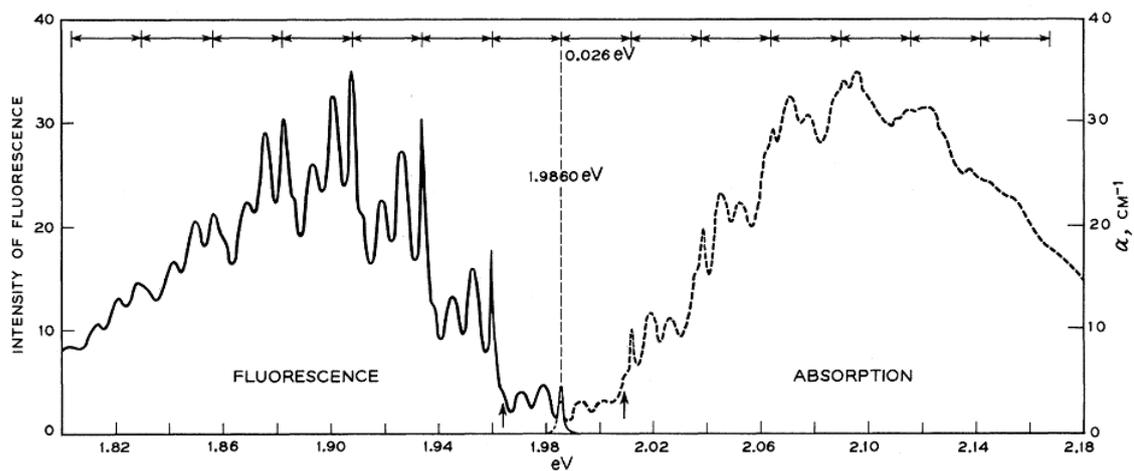


FIGURE 2.20 – Spectre de fluorescence et d'absorption à 20 K d'un centre d'impureté dans du ZnTe. La position des pics est "en miroir" par rapport à la ligne centrale "sans phonon". L'intervalle entre deux phonons LO est indiquée par des flèches horizontales. Les deux pics supplémentaires dans chaque intervalle proviennent de transitions impliquant les phonons acoustiques transverses et longitudinaux [Die62].

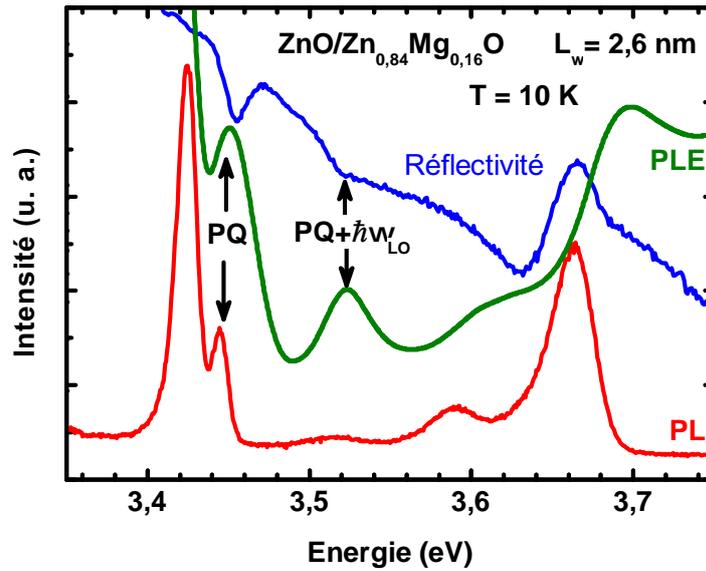


FIGURE 2.21 – Spectres de PL (en rouge), de PLE (en vert) et de réflectivité (en bleu) pour un puits étroit de 2,6 nm et de composition de la barrière égale à 16 % de magnésium.

relaxation par les phonons optiques et acoustiques, phénomène majoritairement observé dans les matériaux massifs [Kov96].

De part sa nature ionique, le couplage exciton-phonon est particulièrement fort dans le ZnO. Une preuve est apportée à la vue de la figure 2.15 : le rapport d'intensité entre la raie zéro-phonon et la raie un-phonon pour un puits large de 7,1 nm est d'environ 0,32 pour 22 % de magnésium, 0,23 pour 16 %. Ce rapport est appelé facteur S de Huang-Rhys (avec $S^n = \frac{I_n}{I_0} n!$, I_n étant l'intensité de la n -ième réplique phonon), et lorsqu'il suffisamment petit, il peut être assimilé au facteur de couplage g . Il est cependant remarquable que les répliques phonons soient moins intenses sur les spectres de PL des puits étroits (figure 2.16) que sur les puits larges (figure 2.15), le facteur de Huang-Rhys étant divisé par 10. Ceci indique à priori une réduction du couplage exciton-phonon, phénomène précédemment rapporté à propos des puits quantiques dans les matériaux polaires [Pel92] [Kal02] [Mak02] [Mak05] [Sun08]. Cet effet est expliqué par le fait que le champ électrique crée un dipôle permanent renforçant le couplage polaire entre les phonons LO et les porteurs. Nous pourrions donc nous attendre à observer une création d'excitons assistée par phonons particulièrement forte dans les puits larges. Malheureusement, ce phénomène est clairement masqué par l'influence du champ électrique qui élargit les pics d'absorption excitonique et réduit la force d'oscillateur de l'état fondamental.

Le lecteur attentif remarquera que la symétrie entre les spectres d'absorption et d'émission prévue par le modèle précédent n'est pas observée dans notre cas. Le facteur de couplage mesuré est dix fois plus faible en émission qu'en absorption. Nous notons cependant que ce modèle a été élaboré pour des excitons fortement liés, ce qui n'est pas le cas des excitons dans un puits quantique où leur mouvement est à priori libre dans le plan, même s'ils peuvent être localisés sur une fluctuation de potentiel quelconque, par exemple de composition de la barrière ou d'épaisseur du puits. Un modèle plus adapté doit dans ce cas tenir compte de la dispersion des excitons. De plus, les effets de cinétique des porteurs ne peuvent pas être totalement exclus. Une modélisation complète de l'interaction entre les excitons et les phonons dépasse le contexte de cette thèse.

2.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats obtenus concernant la caractérisation optique des puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O crûs selon l'axe c . Ces puits polaires sont sujets à un champ électrique interne, fonction de la composition de la barrière en magnésium. Après avoir rappelé que leurs propriétés d'émission sont dominées par les effets de confinement pour les puits étroits (< 3 nm) et par l'effet Stark quantique confiné pour les puits larges, leurs propriétés d'absorption ont été discutées. Les résultats des expériences d'excitation de la photoluminescence s'expliquent globalement dans le cadre de l'effet Stark quantique confiné pour les puits larges. Nous avons également mis en évidence la formation directe de complexes excitons-phonons dans le cas des puits étroits.

L'effet Stark quantique confiné, qui conditionne les propriétés optiques de ces structures polaires, réduit considérablement leur efficacité radiative. Une solution possible pour contourner ce problème est la croissance sur des faces non-polaires, afin d'éliminer le champ électrique interne. Une autre amélioration possible est l'emploi de substrat de ZnO massif, en vue de réduire drastiquement la densité de défauts non-radiatifs. Le prochain chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O non-polaires homo-épitaxiés.

Chapitre 3

Spectroscopie optique en excitation continue des puits quantiques plan M

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux résultats obtenus par spectroscopie optique en excitation continue sur des puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O élaborés par épitaxie à jet moléculaire selon l'axe m de substrat de ZnO. Nous avons à notre disposition cinq échantillons de simple puits quantique, de largeur allant de 1,1 à 6,2 nm. Ces échantillons ont tous la même structure, décrite en annexe.

Dans une première partie nous nous focaliserons sur les résultats de mesures de réflectivité et leur interprétation. En particulier nous mettrons en évidence la polarisation de la réponse optique ainsi que l'absence de champ électrique interne. La seconde partie est consacrée aux résultats de photoluminescence en excitation continue, à 10 K puis en fonction de la température jusqu'à 300 K. Enfin, nous comparerons les propriétés optiques de ces puits quantiques non-polaires homo-épitaxiés à celles des puits polaires hétéro-épitaxiés présentés au chapitre précédent.

3.1 Réflectivité

La figure 3.1 résume la série d'expérience de réflectivité effectuée en incidence normale pour une lumière polarisée parallèlement à la direction $[0001]$ pour la partie gauche de la figure, perpendiculairement à cet axe pour la partie droite. La source utilisée est une lampe au Xénon, le taux de polarisation du montage (détaillé en annexe) est de 98 % et la température est fixée à 10 K. Les spectres sont dominés par la réponse du substrat à basse énergie. Nous notons également une variation dans l'allure générale des spectres. Ce changement de forme des spectres est dû à une variation de phase à la réflexion selon les échantillons, notamment une opposition de phase entre l'échantillon contenant le puits de 3,6 nm et tous les autres. Une opposition de phase est obtenue entre deux échantillons pour une longueur d'onde λ lorsque l'épaisseur totale des couches supérieures diffère d'un nombre entier de fois $\lambda/n\pi$, où n est l'indice de réfraction. Après vérification par microscopie électronique à transmission, l'épaisseur totale des barrières de l'échantillon en question est effectivement plus épaisse d'environ 200 nm.

Lorsque la lumière est polarisée selon l'axe c , les excitons de symétrie Γ_1 sont sondés. Nous observons effectivement une structure située à 3,420 eV quel que soit l'échantillon, énergie de l'état 1s de l'exciton C du ZnO massif. La largeur à mi-hauteur des résonances varie peu d'un échantillon à l'autre, preuve de la qualité des substrats. Une plus faible structure est également observée à plus haute énergie (3,465 eV). Cette différence de 45 meV est compatible avec le splitting 1s-2s dans du ZnO 3D (cf formule 1.20 du premier chapitre).

L'observation la plus intéressante est celle d'une structure à plus haute énergie, dont

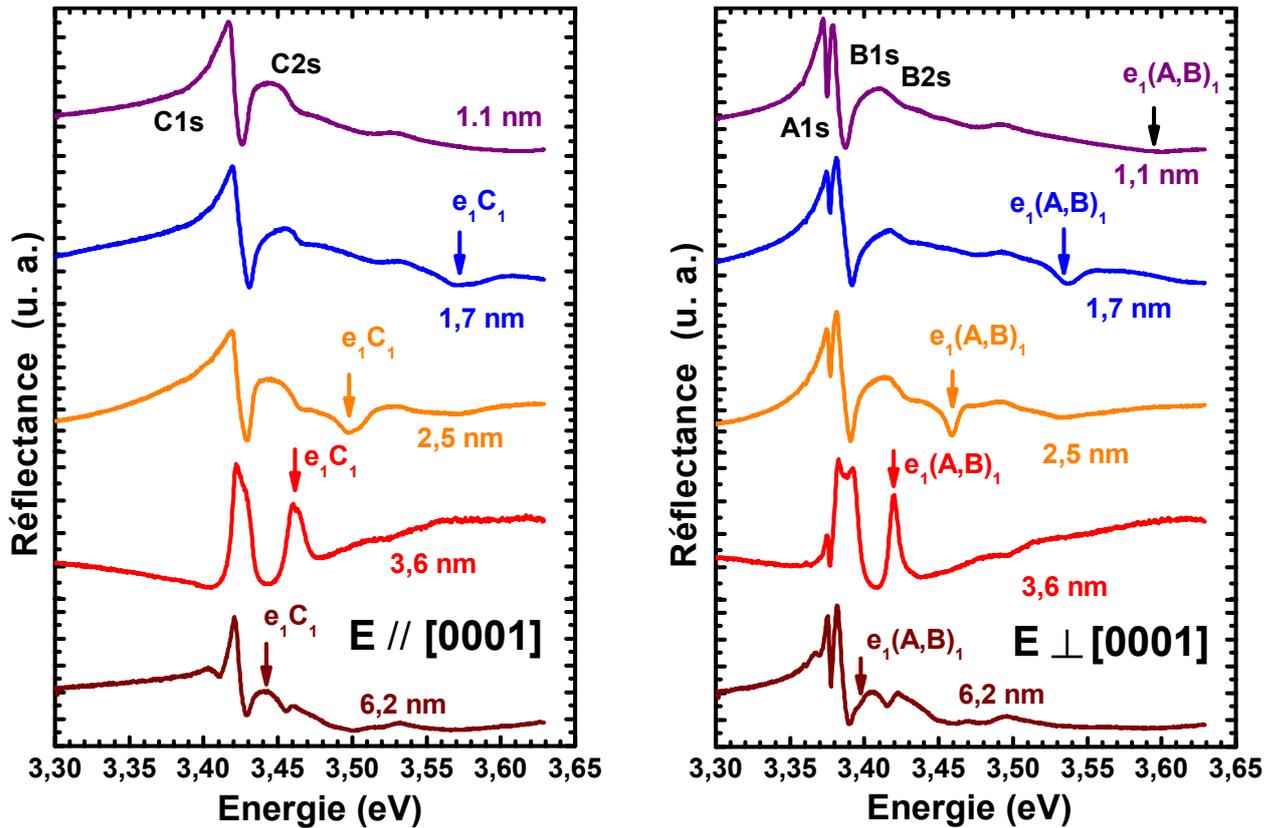


FIGURE 3.1 – Spectres de réflectivité en incidence normale de la série de puits quantiques $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$ crûs sur substrat face M. La lumière est polarisée parallèlement à l'axe $[0001]$ dans le cas a), perpendiculairement à cet axe pour b). La température est fixée à 10 K. Les transitions excitoniques sont légendées (e_1, X_1), où 1 indique le nombre quantique et X se réfère à la symétrie de la bande de valence ($X = A, B$ et C).

la position dépend de la largeur du puits. Cette structure, marquée par des flèches verticales, se déplace vers les basses énergies lorsque l'épaisseur du puits augmente, ce qui est caractéristique du confinement 2D. Nous constatons un élargissement de cette structure lorsque la largeur du puits diminue, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la pénétration des fonctions d'onde dans la barrière (qui comme tout ternaire présente du désordre d'alliage) et par la plus grande sensibilité de l'énergie de transition à la rugosité des interfaces pour les puits étroits. Dans le cas du puits le plus fin, la transition n'a pu être détectée. Le fait le plus important est que l'énergie de la transition liée au puits quantique tend asymptotiquement vers celle du ZnO massif lorsque la largeur du puits augmente.

Lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe [0001] (partie (b) de la figure 3.1), les excitons Γ_5 du ZnO massif et leurs analogues confinés dans les puits quantiques sont sondés. Les états 1s des excitons A et B du substrat sont observés entre 3,37 et 3,38 eV, ainsi que leur état 2s vers 3,42 eV. Les états des puits quantiques sont également observés à plus haute énergie. Si le splitting A-B n'est pas résolu, l'énergie de ces excitons confinés diminue bien avec l'augmentation de la largeur du puits, tout en restant supérieure à celle du substrat de ZnO massif.

Une analyse exhaustive de ces spectres nécessite un ajustement des courbes à un modèle complexe prenant en compte les interférences, les états excitoniques d'ordres supérieurs à 1, l'anisotropie des propriétés optiques (indice et force d'oscillateur), l'effet de l'angle d'incidence, etc., et ne donnerait que peu d'informations supplémentaires. L'information primordiale ici est que l'énergie des transitions associées aux puits quantiques tend asymptotiquement vers celle du matériau massif, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.2 représentant l'évolution des énergies de transition avec la largeur du puits. Les transitions excitoniques sont légendées (e1, X1), où 1 indique le nombre quantique et X se réfère à la symétrie de la bande de valence ($X = A, B$ et C).

Cette tendance, qui prouve l'absence d'effet Stark quantique confiné dans ces échantillons, est semblable à celle rapportée à propos de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O orientés selon d'autres faces non-polaires [Cha07] [Cha10]. Ces données ont été comparées (figure 3.2) avec un calcul dans le cadre du formalisme des fonctions enveloppes, dont les paramètres sont détaillés dans le premier chapitre. Nous avons choisi d'utiliser les masses déterminées par Hümmer pour du ZnO massif plan C. Ce calcul tient compte de l'évolution de l'interaction Coulombienne entre l'électron et le trou en fonction de la largeur du puits. Il s'agit d'une correction importante puisque l'énergie de liaison de l'exciton varie entre 70 et 100 meV dans nos échantillons (cf figure 2.4 du chapitre précédent), soit une augmentation entre 10 et 40 meV par rapport à celle du matériau massif. Il est par ailleurs intéressant de noter que l'énergie de liaison de l'exciton dans

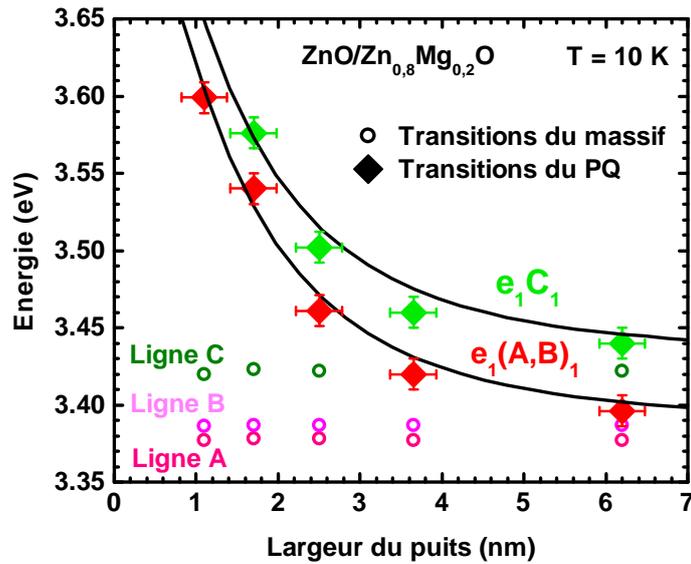


FIGURE 3.2 – Energies de transition tracées en fonction de la largeur du puits quantique. Les transitions excitoniques sont légendées (e_1, X_1), où 1 indique le nombre quantique et X se réfère à la symétrie de la bande de valence ($X = A, B$ et C). Les énergies de transition associées au substrat de ZnO massif sont également indiquées. Les lignes noires représentent les énergies des transitions issues d'un calcul variationnel.

les puits quantiques non-polaires est toujours supérieure à celle du matériau 3D. Cette forte augmentation par rapport aux puits polaires permet de penser que les excitons seront plus stables à haute température dans les puits quantiques face M, surtout pour les puits "larges" (au-delà du diamètre de Bohr de l'exciton 3D).

3.2 Photoluminescence continue à 10 K

3.2.1 Résultats expérimentaux

Nous avons reporté les spectres de photoluminescence en excitation continue mesurés à 10 K sur la figure 3.3 pour les cinq échantillons. La photoluminescence de la barrière (vers 3,85 eV) n'est pas présente sur ces spectres puisque la source d'excitation est un laser He-Cd (raie à 3,81 eV). Le substrat donne lieu à plusieurs raies de luminescence entre 3,36 et 3,38 eV, attribuées aux excitons libres et liés à des donneurs [Mey04]. Entre la réponse du substrat et l'énergie de la barrière nous observons une série de raies dont la position en énergie varie avec l'épaisseur du puits. Plus le puits est large plus les raies se rapprochent de celle du substrat. Cet ensemble de raies correspond à la réponse optique des puits quantiques. Nous remarquons également que, comme dans les spectres de réflectivité, la largeur à mi-hauteur des raies augmente de 7 à 35 meV

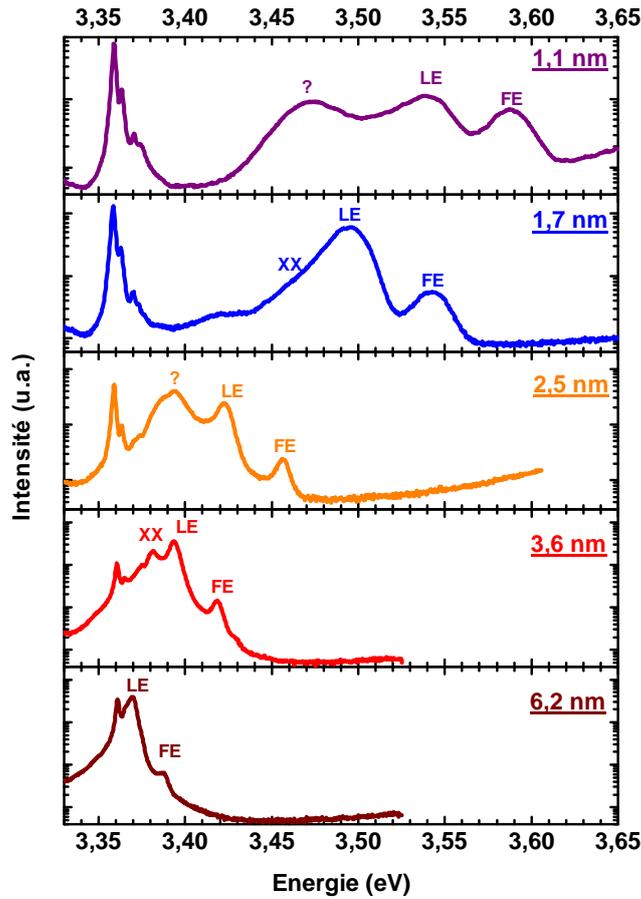


FIGURE 3.3 – Spectres de photoluminescence en excitation continue (laser He-Cd) à 10 K de la série de puits quantiques $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$ crus sur substrat face M.

lorsque la largeur du puits diminue. Cette observation traduit à nouveau la sensibilité de la réponse des puits étroits à l'augmentation de la pénétration des fonctions d'ondes dans la barrière et leur plus grande sensibilité à la rugosité des interfaces.

De façon générale, la recombinaison des excitons sur l'état fondamental d'un puits quantique donne lieu à une seule raie de photoluminescence, les potentiels de confinements locaux (fluctuation de composition de la barrière et/ou d'épaisseur, compression locale, fluctuation latérale de potentiel, etc.) provoquant un élargissement inhomogène. Cependant, si la largeur des raies est suffisamment étroite par rapport à l'écart en énergie, il est possible de résoudre ces diverses contributions, notamment celle due aux fluctuations de largeur du puits [Nat09]. L'observation de plusieurs raies liées à des états confinés dans le puits quantique n'est pas typique de nos échantillons. Il existe plusieurs autres cas dans la littérature récente concernant les semiconducteurs à grand gap de structure wurtzite crus sur des faces non-polaires [Tei05] [Cha07] [Bad08] [Ko10] [Cha10] [Cor10]. Dans le cas de puits $\text{GaN}/(\text{Ga},\text{Al})\text{N}$ non-polaire, une raie de photoluminescence a été identifiée comme étant la réponse des fautes d'empilement présentes dans

le matériau [Cor10]. Au vue des études de microscopie électronique réalisées par nos partenaires du CRHEA nous pouvons écarter cette hypothèse. Nous allons dans la suite de ce chapitre tenter d'identifier l'origine de ces différentes raies.

3.2.2 Comparaison photoluminescence-réfectivité

Les spectres de réfectivité et de photoluminescence polarisés perpendiculairement à l'axe c de l'échantillon contenant le puits de 1,7 nm sont tracés sur la figure 3.4. Les spectres sont dominés par la réponse du substrat. Deux raies associées aux états confinés dans le puits quantique sont observées en photoluminescence, à 3,483 et 3,632 eV. Les états de plus basse énergie sont sondés lors d'une expérience de photoluminescence à basse température et faible densité d'excitation. Dans notre cas ce sont les excitons A et B, dont le splitting n'est pas observé. Nous n'observons pas de raie associée à la luminescence des excitons C, qui d'après l'expérience de réfectivité devrait se situer vers 3,67 eV : ils sont comme attendu complètement thermalisés sur les niveaux A et B à 10 K. Nous avons également mesuré l'intensité de photoluminescence en polarisation parallèle à l'axe c , ce qui nous a permis de déterminer un taux de polarisation de la photoluminescence d'environ 98 % à 10 K, soit approximativement la limite de notre montage expérimental.

Revenons sur les raies de photoluminescence associées aux excitons A et B confinés dans le puits quantique. Par soucis de clarté du discours, nous avons dénommé le pic à plus haute énergie "exciton libre" (ou FE). La différence en énergie (Stokes-shift) entre la structure observée en réfectivité, correspondant au niveau ayant la plus grande densité d'état, et le pic de photoluminescence (FE) est seulement de quelques meV. Le Stokes-shift dans les puits quantiques est principalement dû à des fluctuations de la largeur du puits et/ou de l'alliage. Cette valeur de Stokes-shift relativement faible indique que les interfaces sont relativement "lisses" à l'échelle de l'exciton [Mas89].

Nous appellerons le pic de plus basse énergie, qui domine à cette température, "exciton localisé" (ou LE). Ces dénominations sont bien évidemment simpliste : les excitons que nous appelons "libres" ne le sont pas totalement à très basse température, comme dans toutes les structures à confinement, et les excitons "localisés" se délocalisent au moins partiellement à haute température. Alors que la raie FE est symétrique, il est remarquable que la raie LE présente un épaulement à basse énergie. C'est cet épaulement qui devient une troisième raie (XX) pour les puits plus larges, lorsque la largeur à mi-hauteur des raies est plus faible (voir par exemple la PL du puits de 3,6 nm sur la figure 3.3). Nous voyons que la photoluminescence de ces puits quantiques est complexe. Nous essaierons dans la prochaine partie d'identifier les diverses raies de luminescence.

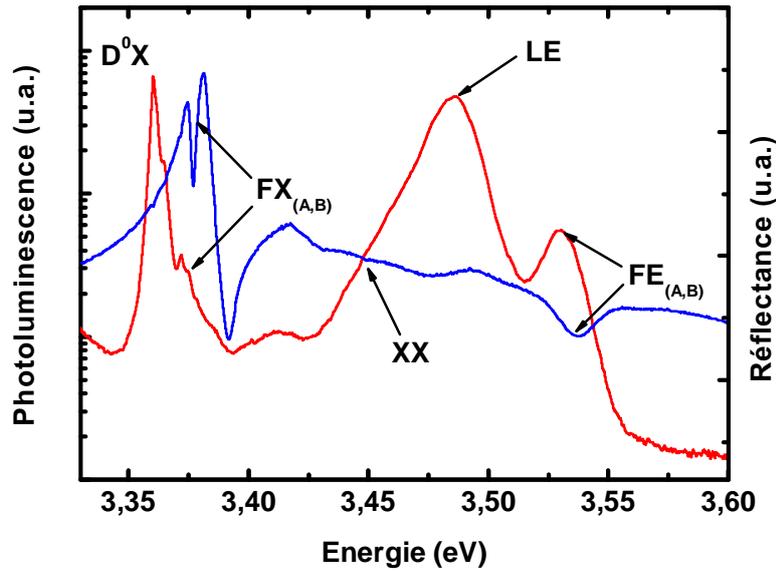


FIGURE 3.4 – Spectres de réflectivité (en bleu) et de photoluminescence (en rouge) polarisés perpendiculairement à l'axe c du puits de 1,7 nm à 10 K. Les principales transitions associées à des états dans le puits ($FE_{(A,B)}$, LE, XX) et dans le substrat ($FX_{(A,B)}$, D^0X) sont indiquées.

3.2.3 Identification des raies de luminescence

3.2.3.1 Énergie en fonction de la largeur du puits quantique

Nous avons reporté sur la figure 3.5 les énergies des raies de luminescence en fonction de la largeur des puits. L'énergie de transition déterminée via la réflectivité est également tracée. Les trois raies à 3,374, 3,366 et 3,360 eV sont indépendantes de la largeur du puits. Elles sont liées au substrat de ZnO : la première est associée à la luminescence des excitons libres et les deux autres à celle d'excitons liés à des donneurs neutres. La première remarque que nous pouvons faire sur les autres raies est qu'elles sont associées aux puits quantiques, puisque les énergies évoluent en fonction de la largeur du puits. Le bon accord entre les énergies mesurées en photoluminescence et en réflectivité nous permet d'associer la raie FE à la recombinaison des excitons à partir de l'état fondamental du puits.

Fait surprenant, l'énergie des raies LE et XX sont au-dessous du gap excitonique du ZnO pour le puits le plus large. Si nous avons vu au chapitre précédent que cela est possible en présence d'un champ électrique interne, cette hypothèse est exclue pour des puits quantiques non-polaires. Nous allons discuter séparément de l'origine de ces deux raies, en commençant par celle de plus haute énergie.

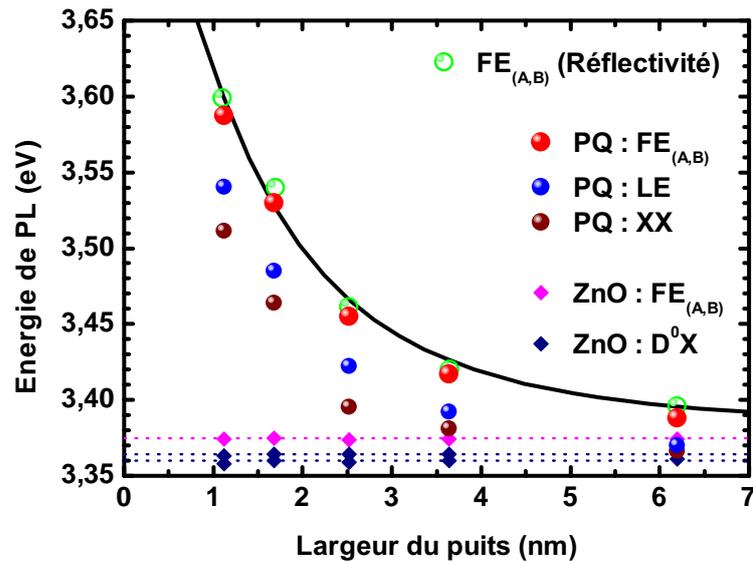


FIGURE 3.5 – Energie des raies de photoluminescence et de réflectivité à 10 K en fonction de la largeur du puits quantique. Les points sont des transitions associées au puits quantique et les symboles diamants au substrat de ZnO.

3.2.3.2 Excitons « liés »

L'hypothèse la plus souvent invoquée pour expliquer la localisation des excitons dans les puits quantiques est la fluctuation de la largeur du puits. Effectivement, dans le cas d'une variation de la largeur du puits, typiquement de plus une mono-couche atomique, l'état localisé des excitons est à plus basse énergie. L'énergie de localisation est alors simplement la différence entre l'énergie de l'état fondamental pour un puits de largeur nominale et celle pour un puits de largeur nominale plus une mono-couche. Afin de tester cette hypothèse nous avons tracé sur la figure 3.6 (a) la différence d'énergie entre les pics FE et LE ainsi que la variation de l'énergie fondamentale due à une augmentation de la largeur du puits d'une ou deux mono-couches. Première remarque, l'énergie de localisation varie bien avec la largeur du puits. Mais si l'explication de la fluctuation d'épaisseur peut être retenue pour les puits les plus étroits, elle ne peut en aucun cas expliquer la localisation observée pour les puits larges.

Sur la figure 3.6 (b) nous avons comparé les largeurs à mi-hauteur des deux raies avec la variation d'énergie dans le cas d'une fluctuation de plus une mono-couche. Pour les puits larges ($> 2,5$ nm), les fluctuations de largeur du puits sont contenues dans la largeur de raie. Pour les puits étroits elles sont du même ordre de grandeur. Ainsi l'effet de la localisation de l'exciton sur une fluctuation de largeur de puits résulte en un élargissement inhomogène de la raie et ne peut expliquer l'apparition de la raie LE.

Une indication importante nous est donnée par le puits le plus large : l'énergie de

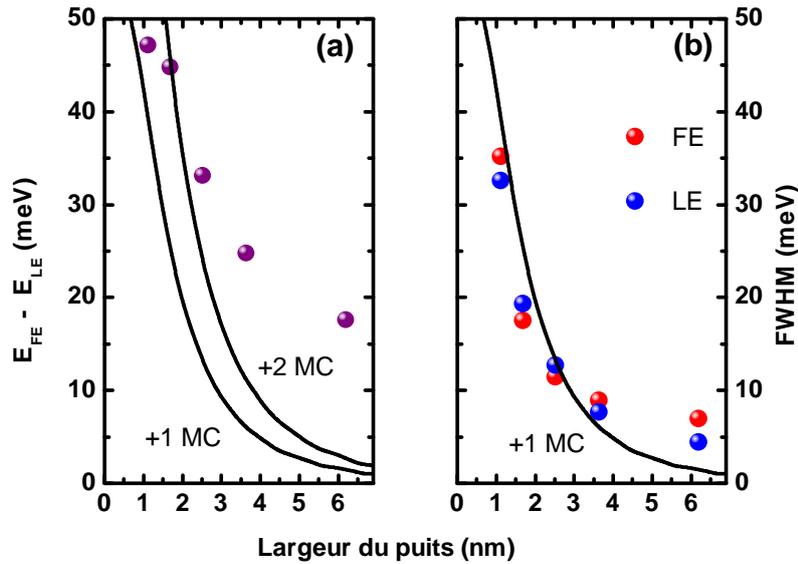


FIGURE 3.6 – (a) Comparaison de la différence en énergie des raies LE et FE avec la variation de la transition fondamentale pour des variations de largeur de puits de plus une et plus deux mono-couches. (b) Comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de photoluminescence avec une fluctuation de plus une mono-couche.

la transition LE est dans ce cas au-dessous du gap excitonique du ZnO. Ceci indique une probable origine extrinsèque de cette localisation, par exemple sur des donneurs neutres. Envisageons cette possibilité et confrontons-la à nos résultats expérimentaux.

La conductivité du ZnO est naturellement de type n , même sans dopage intentionnel [Min85] [Iwa00] [Kat03]. Durant la croissance, il y a incorporation d'impuretés de type donneur dans le matériau, qui le plus souvent se substituent aux atomes d'oxygène ou de zinc. Dans les années 80, plusieurs auteurs ont montré théoriquement [Bas81] et expérimentalement [Liu88] [Rey89] que l'énergie d'ionisation d'un donneur dans un semiconducteur est plus grande dans un puits quantique que dans le matériau massif. Cette énergie est également fonction de la position du donneur dans le puits quantique.

Dans cette hypothèse l'énergie de localisation E_L d'un exciton X sur un donneur neutre D^0 est une fraction de l'énergie d'ionisation du donneur E_I . En effet, cette énergie de localisation suit une loi empirique dite de Haynes [Hay60] : $E_L = f_H * E_I$, où f_H est une constante dans un matériau massif. Dans le ZnO massif ce facteur vaut environ 0,3 [Mey07]. Une augmentation du facteur de Haynes lors du passage 3D à 2D a été prévue théoriquement par Kleinman [Kle83].

Nous avons effectué le calcul de l'énergie d'ionisation du donneur dans le formalisme

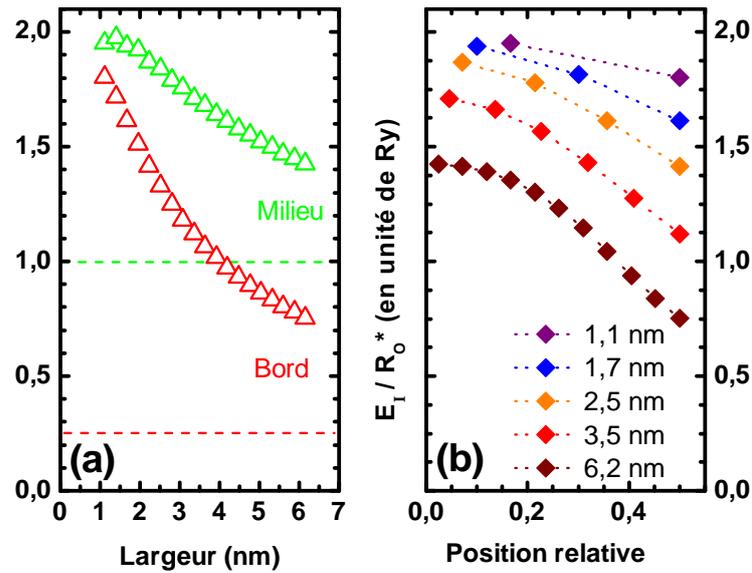


FIGURE 3.7 – Calcul de l'énergie d'ionisation du donneur normalisée à sa valeur dans le matériau massif (a) en fonction de la largeur du puits pour les deux positions extrêmes (milieu et bord du puits) (b) en fonction de la position relative à partir du milieu du puits pour différentes largeurs (0 = centre du puits, 0,5 = bord).

de la fonction enveloppe [Bas81] [Mor01]. Ce calcul s'apparente à celui de l'énergie de liaison de l'exciton. La différence majeure est qu'ici la charge positive est fixe, et que par conséquent l'énergie d'ionisation va dépendre de la position du donneur par rapport aux barrières. La nature chimique du donneur n'est pas prise en compte par le calcul.

La figure 3.7 présente les résultats des calculs des énergies d'ionisation d'un donneur situé dans un puits de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$, normalisées à cette énergie dans le massif R_0^* . La partie gauche de la figure présente les variations extrêmes de cette énergie. Au centre du puits, elle augmente d'un facteur deux pour les puits les plus étroits et tend vers la valeur du matériau massif (trait pointillé vert) pour les puits larges. Si en bord de puits les valeurs pour les puits étroits sont comparables avec celles au centre du puits, elles diminuent beaucoup plus rapidement en fonction de la largeur du puits. En effet, quelle que soit la largeur du puits, si le donneur est situé près des interfaces il ressent l'effet de la barrière. Si cette dernière était infiniment haute, cette l'énergie d'ionisation tendrait vers $R_0^*/4$ (trait pointillé rouge) [Lev65]. La différence est due ici à la pénétration de la fonction d'onde de l'électron dans la barrière.

Sur la partie de droite de la figure nous avons reporté les valeurs pour les différentes positions possibles pour le donneur, à partir du milieu du puits. A basse température nous pouvons faire l'hypothèse que les excitons vont se localiser sur les différentes configurations possibles de donneur neutre. La raie de photoluminescence sera la résultante

de toutes les contributions. Pour les puits étroits, la fluctuation d'énergie est faible, et donc comprise dans la largeur à mi-hauteur du pic. Pour le puits le plus large la plupart des énergies possibles est comprise dans une faible variation, et de ce fait également comprise dans la largeur de raie.

Afin de comparer ce calcul à nos résultats expérimentaux, nous avons procédé de la manière suivante. Les mesures sont effectuées à basse température, ce qui justifie que toutes les énergies possibles soient représentées dans le spectre de PL. Nous prendrons donc la moyenne des coefficients E_I/R_0^* associés à toutes les positions possibles dans le puits. Il est également nécessaire de fixer la valeur de R_0^* . Nous avons choisi une valeur de 45 meV [Mey04], ce qui correspond à une énergie de localisation de l'exciton sur le donneur de 15 meV. Cette valeur est comparable à celle mesurée sur le substrat. Nous pouvons maintenant calculer l'énergie moyenne d'ionisation des donneurs dans les puits. Pour calculer l'énergie de localisation de l'exciton sur le donneur dans le puits nous avons dans un premier temps appliqué le facteur de Haynes constant du ZnO massif ($f_H = 0,3$). La courbe résultante est tracée en rouge sur la figure 3.8. L'énergie de localisation ainsi calculée est toujours plus faible que celle déterminée expérimentalement, ce qui est en accord avec la prédiction du modèle de Kleinman d'une augmentation de f_H dans les structures 2D [Kle83]. Nous avons postulé que ce facteur augmente de la même façon que l'énergie d'ionisation du donneur, *i.e.* $f_H^{puits} = f_H^{massif} * E_I/R_0^*$. Le résultat (courbe verte sur la figure 3.8) présente un bon accord avec les points expérimentaux.

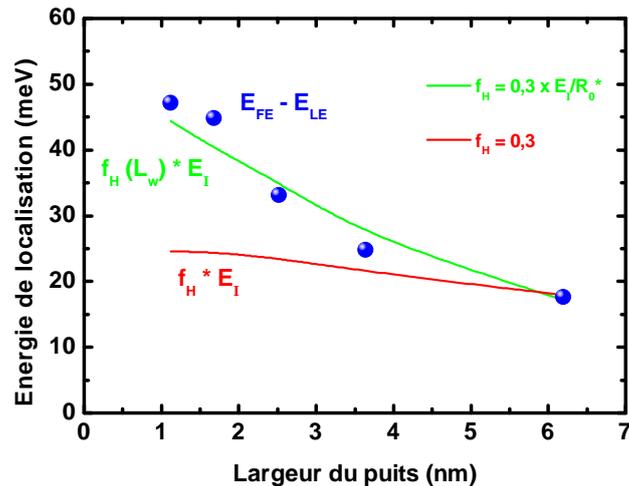


FIGURE 3.8 – Energie de localisation des excitons mesurée (points bleus) et calculée avec un facteur de Haynes f_H constant (ligne rouge) et variable (ligne verte).

Pour résumer les raies d'excitons localisés peuvent être attribuées à la recombinaison d'excitons liés aux donneurs neutres dans le puits. A première vue, il peut être objecté

que les excitons liés à des donneurs dans les puits quantiques soient rarement observés en photoluminescence. L'explication physique est en réalité assez simple. Dans les puits de GaAs/(Al,Ga)As, une fluctuation de l'épaisseur du puits conduit à une énergie de localisation de quelques meV [Bas84]. L'énergie de liaison de l'exciton dans du GaAs massif étant de 4,8 meV [Kot88], l'énergie de localisation sur un donneur dans un puits quantique est de l'ordre du meV [Liu88]. Nous voyons que dans ce cas la présence de donneurs va très probablement résulter en un élargissement inhomogène de la raie de luminescence. Ces ordres de grandeur sont inversés dans les puits de ZnO/(Zn,Mg)O : l'énergie de localisation sur un donneur est environ trois fois plus grande que celle sur une monocouche (voir figure 3.6). Les raies sont distinguables lors d'une expérience de photoluminescence.

Nous avons au cours des différentes investigations remarqué que l'intensité de la troisième raie (XX) est très sensible aux conditions d'excitation. Nous examinerons son origine dans la prochaine partie. Nous observons également un autre pic sur les puits de 1,1 et 2,5 nm, dont l'intensité est elle peu sensible à la puissance d'excitation. Une hypothèse permettant d'expliquer l'origine de cette autre raie est la localisation sur une autre espèce chimique de donneur neutre. En effet, l'énergie de liaison au donneur dépend de la nature du donneur, particulièrement dans le ZnO [Mey04] [Mey07]. La présence d'un autre type d'impureté pourrait dans ce cas expliquer l'apparition de cette raie supplémentaire.

3.2.3.3 Bi-excitons

Les excitons présentent des propriétés pouvant être assimilées à celle d'un gaz. Ils peuvent en particulier se combiner pour former des "molécules" excitoniques, dont la forme la plus simple est le bi-exciton, composé de deux excitons en interaction. La présence de bi-excitons est caractérisée dans la majorité des cas par une raie d'émission à plus basse énergie que celle des excitons. La différence entre ces deux énergies définit l'énergie de liaison du bi-exciton.

La figure 3.9 montre l'évolution des spectres de photoluminescence du puits quantique de 3,6 nm (partie gauche) et du puits de 1,7 nm (partie droite) en fonction de la puissance incidente d'un laser OPO cadencé à 10 Hz. La largeur de l'impulsion d'excitation étant de 5 ns et la durée de vie typique des excitons étant comprise entre la dizaine et quelques centaines de picosecondes à basse température, nous pouvons considérer l'excitation comme quasi-continue. L'énergie des photons incidents est fixée à 3,65 eV, *i.e.* en-dessous du gap de la barrière, afin de créer les excitons directement dans le puits. Dans le cas du puits de 3,6 nm, une raie supplémentaire apparaît plus nettement à plus basse énergie (environ 3,381 eV) lorsque la puissance d'excitation aug-

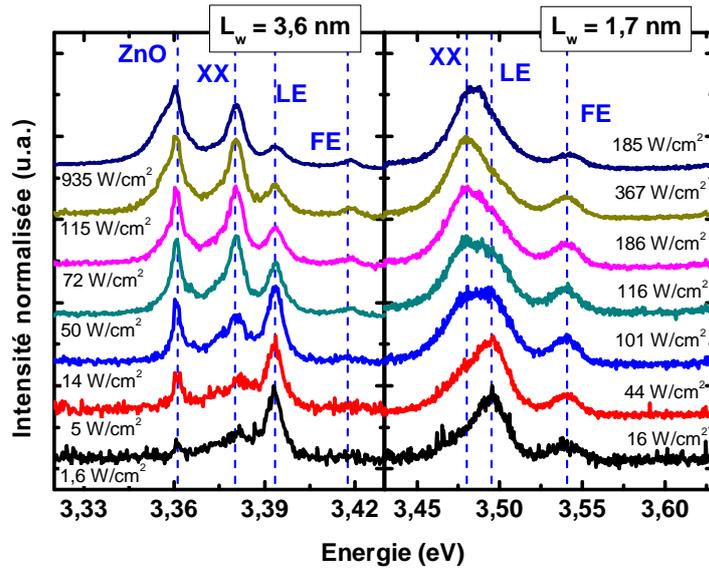


FIGURE 3.9 – Spectres de photoluminescence normalisés des puits de 3,6 et 1,7 nm mesurés à 10 K en fonction de la puissance d’excitation. L’énergie des photons incidents est de 3,65 eV.

mente. La largeur à mi-hauteur de cette nouvelle raie, environ 7 meV, est comparable à celle des autres raies. L’intensité de cette raie augmente plus rapidement avec l’augmentation de puissance que celle des excitons libres et localisés. Le résultat est moins spectaculaire pour le puits de 1,7 nm, du fait des largeurs de raie plus importantes. Néanmoins, lorsque la puissance augmente la raie de l’exciton localisé se déforme sur sa partie basse énergie. Au-delà d’une puissance de 44 W/cm² la partie basse énergie domine le spectre. Le comportement de cette raie à basse énergie pour les deux largeurs de puits est compatible avec la formation de bi-excitons.

Pour analyser ces résultats nous avons approximé les différents pics de luminescence par des gaussiennes. Nous avons reporté sur la figure 3.10 l’évolution pour les deux puits de l’intensité de la raie bi-exciton et de la somme des intensités de l’exciton localisé et de l’exciton libre en fonction de la puissance incidente. Ces résultats montrent clairement un comportement sur-linéaire de l’intensité du bi-exciton comparativement à l’intensité de l’exciton, ce qui est comme nous allons le voir une des caractéristiques du bi-exciton. En insert nous avons également tracé sur un diagramme log-log l’intensité du bi-exciton en fonction de celle de l’exciton. Nous voyons que l’intensité I_{xx} suit une loi du type $I_{xx} \propto I_x^\beta$, avec $\beta = 1,45$ pour le puits de 1,7 nm et $\beta = 1,4$ pour celui de 3,6 nm.

L’évolution des densités des excitons n_x et des bi-excitons n_{xx} peut être décrite dans le cadre d’un modèle d’équilibre chimique [Kim94], dans lequel les bi-excitons sont créés par interaction entre excitons. Ce modèle conduit au système d’équations différentielles suivant :

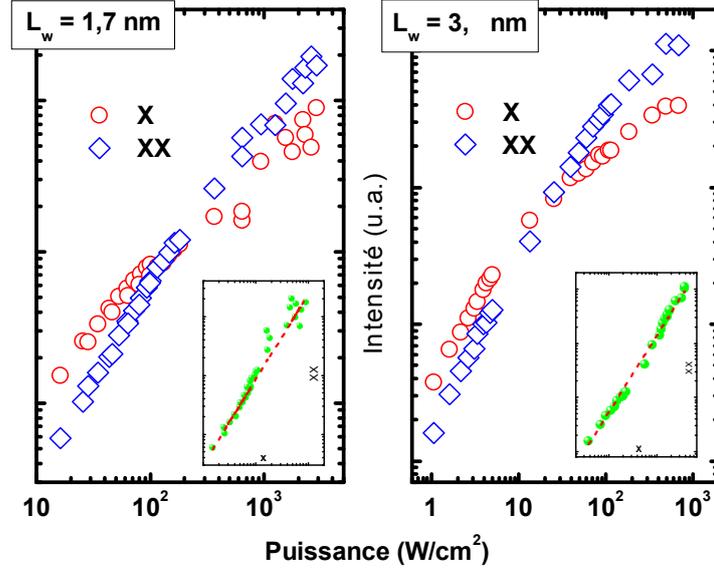


FIGURE 3.10 – Intensité des raies excitoniques X (rouge) et bi-excitoniques XX (bleu) des puits de 1,7 et 3,6 nm mesurés à 10 K en fonction de la puissance d’excitation. Les inserts représentent la variation de l’intensité du bi-exciton en fonction de celle de l’exciton.

$$\begin{aligned} \frac{dn_x}{dt} &= G - \frac{n_x}{\tau_x} + \frac{n_{xx}}{\tau_{xx}} - 2 \frac{n_x^2}{n^* \tau_c} + 2 \frac{n_{xx}}{\tau_c}, \\ \frac{dn_{xx}}{dt} &= -\frac{n_{xx}}{\tau_{xx}} + \frac{n_x^2}{n^* \tau_c} - \frac{n_{xx}}{\tau_c}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

où τ_x et τ_{xx} sont respectivement les durées de vie de l’exciton et du bi-exciton, G le taux de génération des excitons et τ_c le temps caractéristique de l’inter-conversion lorsque la densité d’excitons est égale à la densité de bi-excitons (*i.e.* $n_x = n_{xx} = n^*$). A l’équilibre les solutions de ces équations sont de la forme :

$$\begin{aligned} n_x &\propto \left(1 + \frac{G}{G_0}\right)^{\frac{1}{2}} - 1, \\ n_{xx} &\propto \left(\left(1 + \frac{G}{G_0}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right)^2, \end{aligned} \quad (3.2)$$

où G_0 est le taux de génération caractéristique qui sépare le régime dominé par les excitons de celui dominé par les bi-excitons. Pour des taux de génération faibles ($G < G_0$) la densité d’excitons varie linéairement alors que la densité de bi-excitons varie quadratiquement. Pour les taux de génération importants ($G > G_0$) la densité de bi-excitons varie linéairement alors que celle des excitons varie en racine carré. En résumé, la densité de bi-excitons est théoriquement proportionnelle au carré de la densité

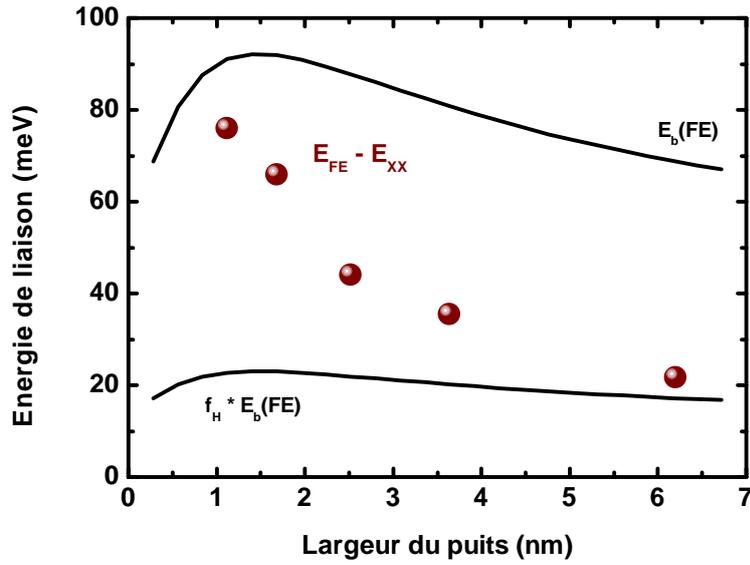


FIGURE 3.11 – Energie de liaison du bi-exciton mesurée (points marrons) en fonction de la largeur du puits. L'énergie de liaison de l'exciton E_b calculée par la méthode du potentiel effectif est également tracée, ainsi que cette énergie multipliée par le facteur de Haynes "3D" du bi-exciton (i.e. 0,25).

d'excitons. L'intensité du bi-exciton I_{xx} varie donc en fonction de celle de l'exciton I_x selon une loi du type $I_{xx} \propto I_x^\beta$, où $\beta = 2$.

Un facteur β plus petit que 2 a déjà été rapporté dans la littérature, par exemple dans le cas de puits quantique de GaAs [Phi92] ou de puits de ZnSe [Yam95]. Cette différence entre la prévision théorique et l'expérience provient peut-être de limitations du modèle. Un des postulats est notamment que le temps caractéristique d'inter-conversion est beaucoup plus court que les durées de vies excitoniques. Cette condition, qui n'était pas contraignante pour les matériaux à gap indirect comme le silicium, n'est peut-être pas remplie dans le cas de nos échantillons.

Les énergies de liaison des bi-excitons varient entre 22 meV pour le puits de 6,2 nm et 76 meV pour le puits de 1,1 nm (figure 3.11). Comme attendu [Kle83], ces énergies sont plus grandes que celle du bi-exciton dans le matériau massif dont la valeur mesurée est comprise entre 12 et 16 meV [Haz03] [Chi03] : le confinement renforce logiquement l'énergie de liaison du bi-exciton. Cet effet est prévu par les modèles théoriques, notamment celui développé par Kleinman [Kle83] où une augmentation d'un facteur entre trois et quatre est prévu lors du passage 3D à purement 2D. Notre augmentation d'un facteur d'environ six par rapport au matériau massif est inférieure à celle observée dans le système ZnSe/(Zn,Mn)Se [Fu88] (facteur dix). Le modèle de Kleinman détermine également que l'énergie de liaison du bi-exciton est une fraction

de celle de l'exciton. Les deux valeurs sont donc de fait liées par un "facteur de Haynes". Nous avons comparé sur la figure 3.11 l'énergie de liaison du bi-exciton déterminée expérimentalement à l'énergie de liaison calculée par la méthode du potentiel effectif. Nous avons également tracé l'énergie de liaison de l'exciton multipliée par le facteur de Haynes "3D" (*i.e.* 0,25). Nous voyons que l'énergie de liaison du bi-exciton déterminée expérimentalement est comprise entre ces deux limites.

Les énergies que nous avons mesurées sont plus importantes que celles reportées dans le cas de multi-puits quantiques polaires de ZnO/Zn_{0,74}Mg_{0,26} [Sun01] [Chi03] qui sont respectivement de 19 meV et 28 meV pour des puits de 3,7 et 1,75 nm. Il est toutefois nécessaire de noter qu'il existe un champ électrique interne dans ces hétérostructures, dont le rôle sur l'énergie de liaison du bi-exciton a été mis en évidence récemment dans des puits quantiques de GaN/(Ga,Al)N [SC08].

Ces valeurs importantes de l'énergie de liaison du bi-exciton rendent possible l'étude de celui-ci à température ambiante comme l'ont montré Davis et co-auteurs [Dav06].

3.3 Etude en fonction de la température

3.3.1 Résultats expérimentaux

La figure 3.12 présente une série de spectres de photoluminescence mesurés pour des températures allant de 10 à 300 K pour le puits de 1,7 nm de largeur. Les pics associés à la réponse du substrat, autour de 3,36 eV, disparaissent rapidement lorsque la température augmente. Le pic associé aux excitons localisés domine jusqu'à 150 K, puis ce sont les excitons libres qui majorent le spectre jusqu'à la température ambiante. Les deux raies sont bien distinguables jusqu'à 250 K, puis se confondent pour former une large bande de luminescence. Nous constatons également qu'un épaulement apparaît à haute énergie sur le pic des excitons libres pour des températures supérieures à 100 K.

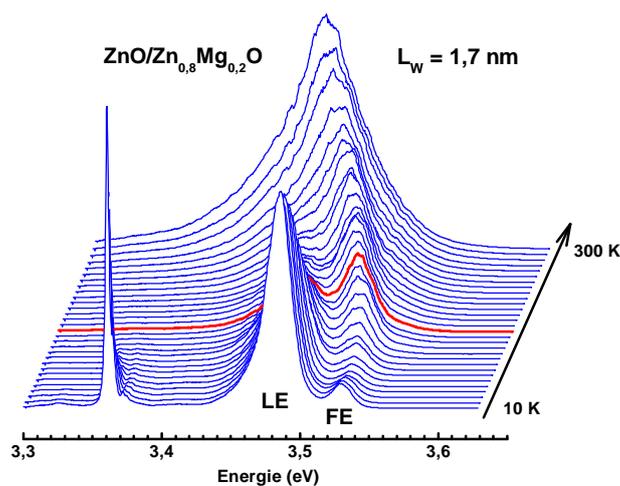


FIGURE 3.12 – Evolution du spectre de photoluminescence du puits quantique de 1,7 nm en fonction de la température. Le spectre rouge souligne l'échange de population des niveaux confinés à 150 K. La source d'excitation est un laser He-Ce (3,81 eV).

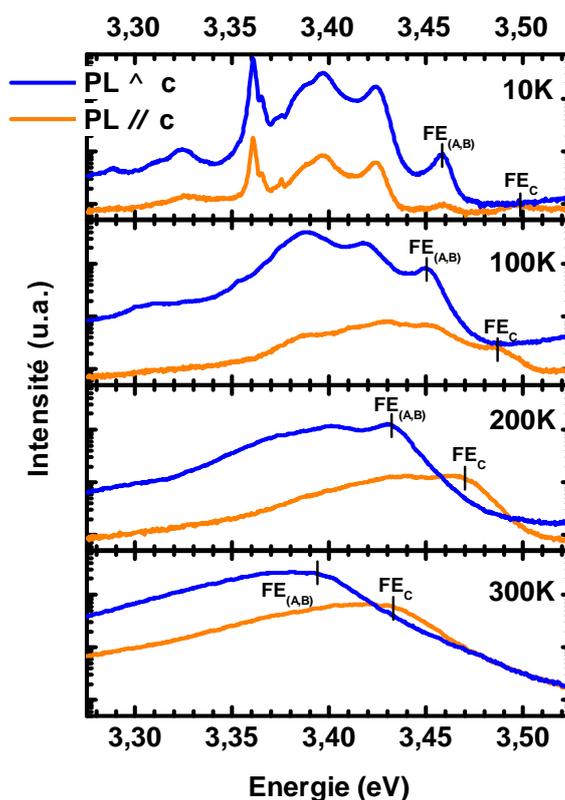


FIGURE 3.13 – Evolution du spectre de photoluminescence du puits quantique de 2,6 nm en fonction de la température pour les polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe c . Nous avons pointé les énergies de transition des excitons libres (A,B) et C. La source d'excitation est un laser He-Ce (3,81 eV).

Nous avons associé ce pic de luminescence aux excitons C du puits quantique d'après la polarisation de cette structure. A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 3.13 les spectres de photoluminescence polarisée du puits de 2,6 nm à plusieurs températures. A 10 K seuls les excitons (A,B) sont peuplés, l'intensité du spectre mesuré dans la polarisation perpendiculaire à l'axe c est logiquement nettement plus importante que dans la polarisation croisée, d'environ deux ordres de grandeur. Lorsque la température augmente, l'intensité de la photoluminescence parallèle à l'axe c croît et un épaulement apparaît à haute énergie, qui devient prédominant à 300 K. En effet, avec l'augmentation de température les excitons C sont peuplés et participent à la photoluminescence. L'écart d'environ 40 meV entre les pics dominants dans les deux polarisations à partir de 200 K est en bon accord avec l'écart en énergie entre les excitons (A,B) et C.

Nous avons ajusté les spectres de photoluminescence par des gaussiennes afin d'en extraire des informations quantitatives. Ces résultats sont présentés dans les deux paragraphes suivants. Nous examinerons en premier lieu l'évolution des énergies des transitions en fonction de la température, puis celle des intensités des pics de luminescence.

3.3.2 Energie des transitions en fonction de la température

L'évolution des énergies de photoluminescence en fonction de la température des différentes composantes liées au puits quantique est représentée sur la figure 3.14 pour les puits de 1,7 et 3,6 nm de largeur. Les énergies des transitions excitoniques (A,B) et C mesurées sur les spectres de réflectivité sont également tracées. La variation de la photoluminescence de la barrière est extraite des mesures de photoluminescence résolue en temps présentées au chapitre suivant.

L'évolution de l'énergie de ces transitions en fonction de la température est décrite par une loi de Varshni [Var67] (traits pleins), de paramètres [Mey04] $a = 5,05 \times 10^{-4}$ et $b = 900$. L'écart avec les données relatives à l'exciton C est certainement dû à la difficulté de mesurer l'énergie de l'épaulement. Un bon accord est obtenu pour les autres transitions. L'écart légèrement supérieur pour le puits de 1,7 nm s'explique par une variation d'énergie plus grande pour une fluctuation de l'épaisseur du puits d'une mono-couche.

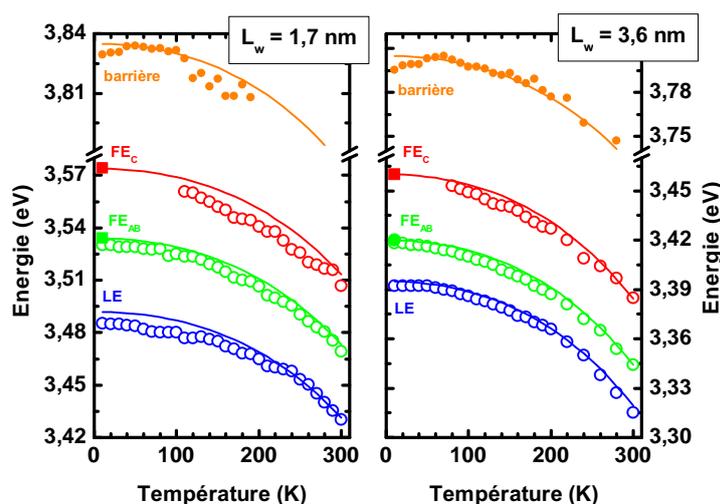


FIGURE 3.14 – Evolution des énergies de luminescence de la barrière (cercles pleins) et des bandes excitoniques des puits quantiques de 1,7 nm (a) et 3,6 nm (b) (cercles ouverts). Les lignes continues sont des lois de Varshni dont l'origine est choisie comme étant l'énergie mesurée par réflectivité à 10 K (carrés pleins). L'énergie des raies associées aux puits quantiques a été mesurée via une excitation au laser He-Cd (3,81 eV), celle de la barrière via une excitation au laser Ti-Sa (4,71 eV).

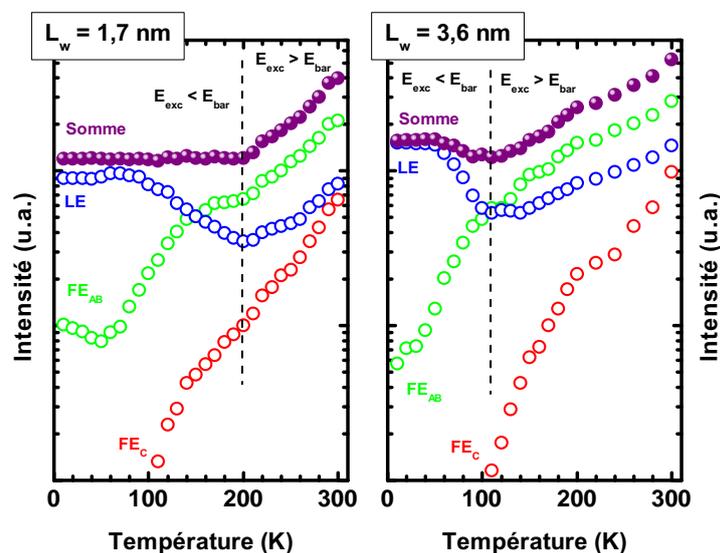


FIGURE 3.15 – Evolution des intensités de luminescence des bandes excitoniques des puits quantiques de 1,7 nm (a) et 3,6 nm (b). Les symboles pleins correspondent à la somme des intensités des trois raies de luminescence. Nous avons également indiqué la température pour laquelle le front d'absorption de la barrière "passe" à travers l'énergie du laser He-Cd (3,81 eV).

3.3.3 Intensité en fonction de la température

Nous avons tracé l'évolution des intensités de ces deux échantillons sur la figure 3.15, ainsi que celle de leur somme. Nous voyons que l'intensité de la raie LE reste dans un premier temps quasiment constante. Elle décroît lorsque température augmente puis augmente à nouveau. L'intensité de la raie FE décroît légèrement jusqu'à 50 K pour le puits le plus étroit, puis augmente jusqu'à 300 K, le croisement entre les deux intensités ayant lieu à respectivement à 150 K et 100 K pour le puits étroit et le puits large. Les excitons C sont détectés à partir de 100 K, et leur intensité augmente jusqu'à la température ambiante. Le fait le plus frappant ici est que la somme de toutes les intensités reste quasi constante jusqu'à 200 K pour le puits de 1,7 nm et 100 K pour le puits de 3,6 nm, puis augmente brutalement. Cette augmentation inattendue de la luminescence du puits quantique s'explique par un artefact expérimental. Le gap de la barrière décroît lorsque la température augmente, alors que l'énergie d'excitation est fixe à 3,81 eV. Ainsi l'absorption de l'échantillon, et donc la densité de porteurs photo-crées, est différente selon la température puisque le front d'absorption du $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$ "passe" à travers l'énergie du laser. La différence de comportement entre les deux échantillons provient de la fluctuation de composition des barrières : l'excitation croise le front d'absorption de la barrière à plus basse température pour le puits large que pour le puits étroit.

Cette hypothèse est vérifiée par le fait qu'une excitation à plus haute énergie, qui n'implique donc plus de modification significative de l'absorption avec la température, ne produit pas le comportement précédemment observé. Nous avons reporté sur la figure 3.16 (a) les spectres intégrés en temps présentés au chapitre suivant, obtenus sur le puits étroit pour des températures allant de 150 K à 325 K. Dans ce cas l'énergie des photons incidents est d'environ 4,7 eV. Nous avons également reporté sur la figure 3.16 (b) l'intensité des différentes composantes liées au puits quantique extrait de ces expériences afin de les comparer aux résultats obtenus en excitation continue. Nous voyons que dans ce cas l'intensité totale reste constante jusqu'à 325 K, température limite de notre montage expérimental. Ceci prouve sans ambiguïté que les phénomènes non-radiatifs sont très largement minoritaires dans cet échantillon, et ce jusqu'à température ambiante. Les sommes de l'intensité de luminescence obtenues pour les autres échantillons (puits de 1,1, 2,5 et 6,2 nm) ne restent pas constantes lorsque la température augmente. Une diminution d'un facteur compris entre 10 et 20 est observé selon l'échantillon.

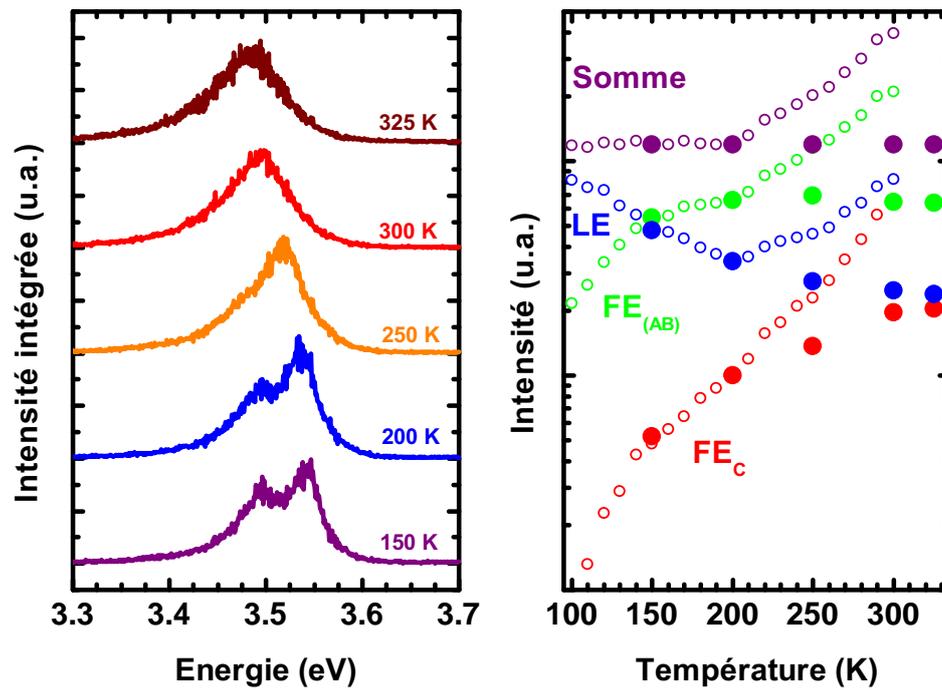


FIGURE 3.16 – (a) Spectres intégrés en temps pour le puits quantique de 1,7 nm à différentes températures, obtenus via une excitation au laser Ti-Sa, d'énergie (4,7 eV) au dessus du gap de la barrière. (b) Même figure que la figure 3.15 (a) où nous avons ajouté l'évolution des intensités des spectres intégrés en temps.

3.4 Comparaison des échantillons face C et face M

Dans cette partie nous allons comparer les propriétés optiques des puits quantiques non-polaires homo-épitaxiés selon l'axe m à celles des puits polaires hétéro-épitaxiés selon l'axe c . Nous avons reporté sur la figure 3.17 les énergies de transition excitonique en fonction de la largeur du puits pour ces deux séries d'échantillons. Nous voyons que le comportement en fonction de la largeur du puits diffère très notablement, surtout pour les puits larges. Comme nous l'avons expliqué précédemment, ceci est la marque de la présence d'un fort champ électrique dans les structures polaires.

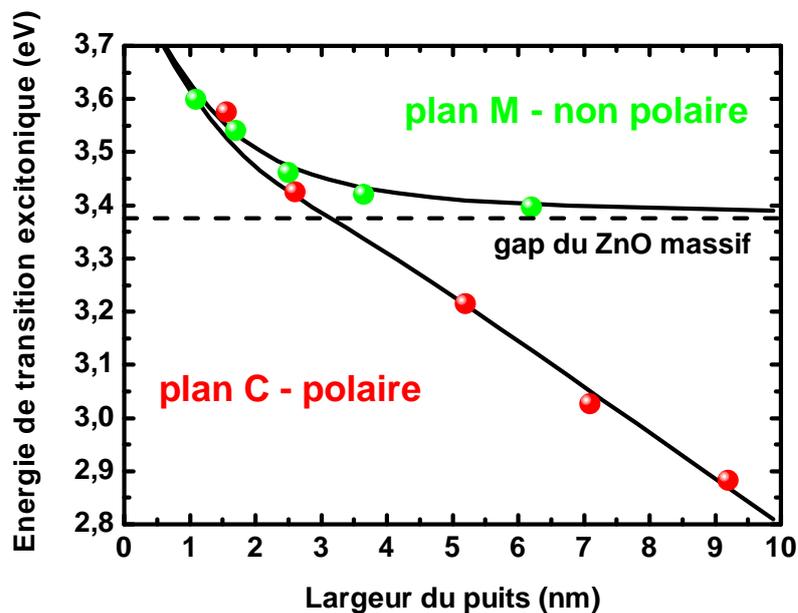


FIGURE 3.17 – Evolution de l'énergie de la transition excitonique en fonction de la largeur des puits quantiques face C et M. Le trait pointillé représente le gap excitonique du ZnO massif, les lignes continues sont le résultat du calcul décrit en annexe.

Ce champ électrique entraîne également des effets dramatiques sur la dépendance en température de l'intensité de photoluminescence, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.18. L'intensité de luminescence des puits face M reste quasi constante jusqu'à température ambiante, alors que celle des puits face C diminue rapidement. Cette baisse de l'efficacité de luminescence a deux causes : la présence du champ électrique interne et celle de défauts non-radiatifs due à l'hétéro-épitaxie.

Le puits étroit voit son intensité diminuer d'un facteur 30 entre 10 et 300 K, alors que nous avons vu lors du chapitre précédent que les puits étroits sont peu sensibles au champ électrique interne. La diminution de l'intensité de PL s'explique donc majoritairement par la présence de nombreux centres non-radiatifs inhérente à la croissance par hétéro-épitaxie. En effet, en présence de deux canaux de recombinaison des excitons,

un radiatif et un non-radiatif, une analyse simple de l'intensité de photoluminescence conduit à l'équation suivante :

$$I \propto \frac{\tau_{pl}}{\tau_{rad}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{rad} + \tau_{nr}}. \quad (3.3)$$

Cette équation nous montre que si la durée de vie radiative τ_{rad} est petite devant le temps typique des recombinaisons non-radiatives τ_{nr} , l'intensité reste constante. Lorsque τ_{nr} est du même ordre de grandeur ou plus petit que τ_{rad} , l'intensité diminue. Nous verrons au chapitre suivant que la durée de vie radiative des excitons dans un système bi-dimensionnel augmente avec la température. Celle associée aux phénomènes non-radiatifs diminue, typiquement de manière exponentielle. En présence de centres non-radiatifs, l'intensité de la luminescence va donc diminuer avec la température. La figure 3.18 montre aussi la diminution d'intensité observée sur le puits de 7,1 nm. Les deux puits (2,6 et 7,1 nm) étant situés dans le même échantillon, l'activation thermique des centres non-radiatifs devrait conduire à la même baisse d'intensité, or nous voyons que celle du puits large est divisée par 100 entre 10 et 40 K. Cet effet est dû au champ électrique interne : nous avons vu au chapitre précédent que celui-ci conduit à une augmentation exponentielle du temps de déclin radiatif selon la largeur du puits. Le temps de vie radiatif des excitons mesuré à 10 K sur le puits de 7,1 nm étant supérieur de cinq ordres de grandeur à celui du puits de 2,6 nm (70 μ s et 700 ps), l'influence des recombinaisons non-radiatives sur l'intensité de photoluminescence se produit à plus basse température dans le cas du puits large.

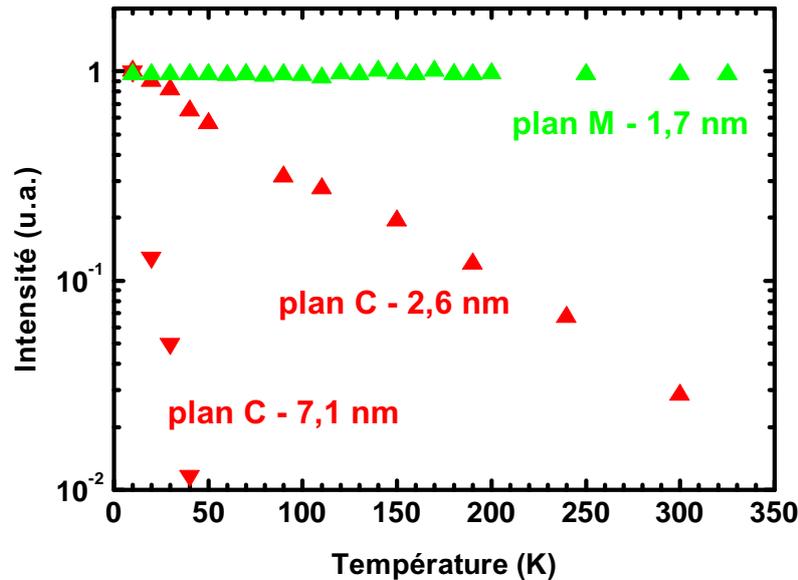


FIGURE 3.18 – Comparaison de l'intensité de photoluminescence pour différents puits hétéro-épitaxiés sur la face C et homo-épitaxiés sur la face M.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés excitoniques de puits quantiques homo-épitaxiés selon la face non-polaire M. Comme prédit par la théorie, la réponse optique de ces échantillons est polarisée. Les énergies des transitions fondamentales sont toujours au-dessus de celle du ZnO massif, quelle que soit la largeur du puits, démontrant de façon claire l'absence de champ électrique interne. Les raies de photoluminescence dominantes à basse température ont été identifiées comme étant la contribution des excitons liés aux donneurs dans le puits plutôt que des excitons localisés sur des fluctuations d'interface. Nous avons également montré par des mesures en puissance la formation de bi-excitons dans ces puits. Les valeurs de Stokes-shift déterminées à partir des mesures de réflectivité et de photoluminescence à 10 K indiquent que la qualité des échantillons est excellente. Cette conclusion est confirmée par l'étude de la luminescence en température. En effet, nous montrons que, pour certains échantillons, l'intensité de luminescence reste quasi constante jusqu'à température ambiante : les centres non-radiatifs, habituellement responsables de la chute d'intensité de luminescence, sont en très faible densité.

La comparaison des résultats de l'intensité de photoluminescence en fonction de la température avec ceux des puits élaborés par hétéro-épitaxie sur la face C démontre à la fois l'intérêt des faces non-polaires et de l'homo-épitaxie dans le but de conserver une efficacité radiative importante jusqu'à température ambiante. Ce dernier résultat, qui est un point crucial dans l'objectif de réaliser des composant opto-électroniques à base de puits ZnO/(Zn,Mg)O, est confirmé par l'étude résolue en temps de la photoluminescence présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Spectroscopie optique résolue en temps des puits quantiques plan M

Le présent chapitre est consacré à l'étude de la dynamique de recombinaison des excitons dans les puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O homo-épitaxiés selon une orientation non-polaire.

Plusieurs auteurs ont montré que l'évolution du temps de vie radiatif des excitons dépend de la dimensionalité de la structure considérée. Dans un système à deux dimensions, la théorie prévoit une augmentation linéaire lorsque la température augmente [And91]. Dans les structures réelles, la durée de vie des excitons résulte en fait de la compétition entre les processus radiatifs et non-radiatifs. L'activation thermique des nombreux canaux de pertes non-radiatives conduit à une diminution du temps de déclin de la photoluminescence : l'observation de l'effet intrinsèque de la dimensionalité via une expérience de photoluminescence résolue en temps ne peut être réalisée que dans la plage de température dans laquelle les recombinaisons sont majoritairement radiatives. Une augmentation suivie d'une diminution du temps de déclin des excitons confinés a été observée par quelques équipes dans des puits de GaAs/(Ga,Al)As [Fel87] [Gur91] et récemment dans des puits de (In,Ga)N/GaN [Lan10].

La première partie de ce chapitre présente une introduction aux travaux théoriques qui ont permis de calculer le temps de recombinaison radiative d'excitons libres dans les puits quantiques. Nous calculerons également les valeurs attendues dans le cas de puits de ZnO/(Zn,Mg)O. Les résultats présentés au chapitre précédent nous ont permis de conclure que certains de nos échantillons contiennent une très faible densité de défauts non-radiatifs et que par conséquent les processus de recombinaison sont essentiellement radiatifs jusqu'à température ambiante. Cette propriété remarquable sera confrontée aux résultats expérimentaux de photoluminescence résolue en temps (TRPL), détaillés dans la deuxième section. Dans la dernière étape de ce chapitre, nous réexaminons à la lumière de ces données expérimentales l'évolution en fonction de la température de l'intensité des raies de luminescence discutée lors du chapitre précédent.

4.1 Evolution du temps de recombinaison radiatif avec la température - Théorie

L'étude de la dynamique des excitons dans les puits quantiques a donné lieu à de nombreuses publications depuis la fin des années 80. Feldmann et *al.* [Fel87] ont notamment proposé un modèle phénoménologique afin d'expliquer l'influence de la température sur le temps de recombinaison radiative d'un gaz thermalisé d'excitons dans les puits quantiques. Dans ce modèle, les excitons possèdent une "aire de cohérence" liée à la largeur homogène Δ des raies de luminescence, principalement déterminée par les interactions avec les phonons acoustiques. L'introduction de cette notion d'aire de cohérence leur permet de calculer le taux de déclin radiatif via l'utilisation d'un modèle initialement développé pour des excitons liés [Fow62]. Les états excitoniques sont divisés en deux classes selon leur énergie cinétique E_c : les états radiatifs, avec $E_c < \Delta$, et les états non-radiatifs, où $E_c > \Delta$. Les états radiatifs ont une durée de vie finie, alors que la durée de vie des états non-radiatifs est considérée comme infinie. L'équilibre thermique dans la bande excitonique détermine l'existence d'un temps de vie effectif pour toute la bande, provenant de la moyenne thermique de tous les états peuplés. Ceci résulte en un accroissement linéaire du temps de déclin radiatif avec la température pour $T \gg \Delta/\kappa_b$. Le mécanisme de déclin n'est cependant pas spécifié par les auteurs, et la valeur de l'accroissement linéaire dépend de paramètres phénoménologiques. Plusieurs auteurs [Han88] [And91] [Cit92] ont par la suite explicité ce mécanisme du point de vue microscopique via un modèle polaritonique, dont nous allons présenter les grandes lignes. Nous détaillerons également l'effet de l'anisotropie du milieu sur le taux de déclin radiatif.

Cas des excitons 3D dans un matériau massif Dans un cristal infini, la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde impose que seuls les états d'excitons et de photons au croisement de leurs courbes de dispersion peuvent interagir. Cependant, du fait du couplage entre les excitons et le champ électromagnétique, un anticroisement apparaît (partie (a) de la figure 4.1) : ce couplage conduit ainsi à la formation d'états quasi-stationnaires excitons-photons, appelés polaritons excitoniques. Sans mécanisme dissipatif supplémentaire, la physique prévoit un transfert périodique de l'énergie entre chaque oscillateur couplé exciton-photon : un exciton est converti en photon, qui est converti en exciton, et ainsi de suite [Hop58].

Cas des excitons 2D dans un puits quantique La situation est différente dans un système à deux dimensions, où la brisure de l'invariance de translation implique

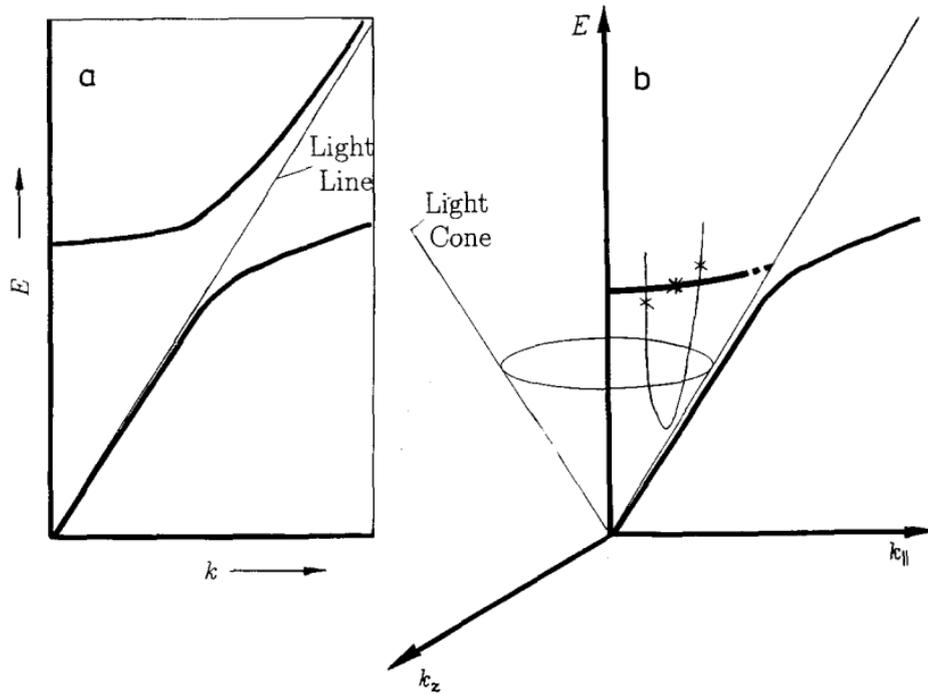


FIGURE 4.1 – Schéma représentant les courbes de dispersion des exciton-polaritons dans un matériau massif (a) et dans un puits quantique (b). Dans le matériau massif, tous les modes de polaritons sont stationnaires en l'absence de mécanismes dissipatifs supplémentaires. Dans le puits quantique, chaque exciton de vecteur d'onde $k_{//}$ à l'intérieur du cône de lumière interagit avec tous les photons de même vecteur d'onde. L'état excitonique désigné par une étoile peut ainsi se recombiner radiativement (photons désignés par une croix).

qu'un exciton interagit avec un continuum de photons (partie (b) de la figure 4.1) : si les excitons sont confinés dans le plan (x,y) , les photons eux ne le sont pas. Un exciton de vecteur d'onde $\vec{k}_{//}$ peut interagir avec l'ensemble des photons $\vec{k} = (\vec{k}_{//}, k_z)$ ayant le même vecteur d'onde dans le plan $\vec{k}_{//}$. Autrement dit, chaque oscillateur "exciton" est couplé à un continuum d'oscillateurs "photons", agissant comme un bain dissipatif provoquant un déclin irréversible. Ainsi le photon issu de la recombinaison de la paire électron-trou peut sortir du cristal, amenant un mécanisme de déclin radiatif pour les excitons libres.

Nous voyons sur la figure 4.1 que seuls les excitons à l'intérieur du cône de lumière (*i.e.* de vecteur d'onde $k_{//}$ inférieur à celui de la lumière) se recombinent de façon radiative. Les excitons de vecteur d'onde supérieur sont des modes non-radiatifs. Il vient que la densité d'états du déclin radiatif est donnée par la densité d'états des photons [And91] :

$$\rho(k_{//}, \omega) = \sum_{k_z} \delta(\hbar\omega - \sqrt{k_{//}^2 + k_z^2}) = \frac{V}{\pi S} \left(\frac{n}{\hbar c}\right)^2 \frac{\hbar\omega}{\sqrt{k^2 - k_{//}^2}} \theta(k - k_{//}), \quad (4.1)$$

où θ est la fonction de Heaviside, $k = n k_0$ est le vecteur d'onde de la lumière dans le matériau, V et S sont respectivement le volume et l'aire considérée.

La probabilité de déclin radiatif est calculée en utilisant la règle d'or de Fermi, le couplage exciton-photon étant décrit dans le formalisme de l'interaction dipolaire électrique. L'état initial consiste en un état exciton de polarisation \vec{e} en l'absence de photon et l'état final est le niveau fondamental du cristal plus un photon de vecteur $\vec{k} = (\vec{k}_{//}, k_z)$. Le couplage photon-exciton, et donc le taux de déclin radiatif, est dépendent de la polarisation de l'exciton par rapport à celle du photon émis [And91] :

$$\Gamma_T(k_{//}) = \Gamma_{//}(0) \frac{k}{\sqrt{k^2 - k_{//}^2}}, \quad \Gamma_L(k_{//}) = \Gamma_{//}(0) \frac{\sqrt{k^2 - k_{//}^2}}{k}, \quad \Gamma_Z(k_{//}) = \Gamma_{\perp}(0) \frac{k_{//}}{k \sqrt{k^2 - k_{//}^2}}, \quad (4.2)$$

pour respectivement les excitons T transverses (perpendiculaires à $k_{//}$ mais dans le plan du puits), longitudinaux L (parallèles à $k_{//}$), et orthogonaux Z (parallèles à k_z). $\Gamma_{//,\perp}(0)$ est le taux d'amortissement à $k_{//} = 0$, il dépend de la force d'oscillateur et donc diffère selon la polarisation de l'exciton. Il s'écrit [And91] :

$$\Gamma_{//,\perp}(0) = \frac{\pi e^2 f_{//,\perp}}{m_0 n c}, \quad (4.3)$$

où e est la charge élémentaire et $f_{//,\perp}$ la force d'oscillateur par unité de surface.

Ce terme peut également s'écrire [Ivc92] :

$$\Gamma_{//}(0) = \frac{k \omega_{LT} a_B^3 I_{eh}^2}{\lambda^2} \quad (4.4)$$

où ω_{LT} et a_B sont respectivement le splitting longitudinal-transverse et le rayon de Bohr de l'exciton-polariton dans le matériau 3D, I_{eh} est le recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou, λ un paramètre variationnel correspondant au rayon de Bohr de l'exciton dans le puits quantique.

Les règles de sélection des transitions optiques en fonction de la polarisation doivent également être prises en compte. Elles s'écrivent en symétrie wurtzite pour les excitons A, B et C [Gil01b] :

$$\begin{aligned}
g_A^T &= \cos^2(\varphi), & g_B^T &= \xi^2 \cos^2(\varphi) + \frac{1-\xi^2}{2} \sin^2(\varphi), & g_C^T &= \xi^2 \sin^2(\varphi) + \frac{1-\xi^2}{2} \cos^2(\varphi) \\
g_A^L &= \sin^2(\varphi), & g_B^L &= \xi^2 \sin^2(\varphi) + \frac{1-\xi^2}{2} \cos^2(\varphi), & g_C^L &= \xi^2 \cos^2(\varphi) + \frac{1-\xi^2}{2} \sin^2(\varphi) \\
g_A^\perp &= 0, & g_B^\perp &= 0, & g_C^\perp &= 0
\end{aligned} \tag{4.5}$$

où le paramètre ξ est fonction de l'énergie de champ cristallin Δ_1 et le couple (Δ_2, Δ_3) représentant l'interaction spin-orbite [Gil01b] :

$$\xi^2 = \frac{2\Delta_3^2}{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \simeq 0,8 \tag{4.6}$$

Le taux moyen de déclin radiatif est calculé pour une distribution thermique des excitons, suivant une statistique de Maxwell-Boltzmann. Nous considérons les excitons comme libres de se propager dans le plan du puits quantique (x,y). L'énergie cinétique d'un exciton s'écrit dans ce cas :

$$E_x = \frac{\hbar^2}{2(m_{ex} + m_{hx})} k_x^2, \quad E_y = \frac{\hbar^2}{2(m_{ey} + m_{hy})} k_y^2, \tag{4.7}$$

où m_{ex} , m_{hx} , m_{ey} , m_{hy} représentent la masse des électrons et des trous dans les directions x et y.

Nous avons vu que seuls les excitons ayant leur vecteur d'onde à l'intérieur du cône de lumière dans l'échantillon peuvent émettre de la lumière. Il est dans ce cas utile d'écrire l'énergie cinétique en fonction de l'angle du vecteur d'onde dans le plan. Nous prenons :

$$k_x = k_{//} \cos(\varphi), \quad k_y = k_{//} \sin(\varphi). \tag{4.8}$$

Les excitons de vecteur d'onde k compris entre $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $\frac{2\pi n}{\lambda}$ peuvent se recombinaison radiativement mais dans ce cas l'émission de lumière ne peut se produire que par les bords de l'échantillon en raison de la réflexion totale interne. L'énergie cinétique maximale des excitons pouvant se recombinaison est donc définie comme :

$$E_c(\varphi) = \frac{\hbar^2}{2M(\varphi)} k_0^2, \tag{4.9}$$

où $M(\varphi)$ est la masse de translation de l'exciton dans le plan.

Il vient que le taux de déclin radiatif s'écrit en fonction du rapport entre les états radiatifs et les états peuplés thermiquement :

$$\Gamma(T) = \sum_{i=T,L,\perp} \frac{\int_0^{k_0} \int_0^{2\pi} \Gamma_0^i(k_{//}) g^i(\phi) k_{//} e^{-\frac{\hbar k^2}{2M(\varphi)\kappa_b T}} dk_{//} d\varphi}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} k_{//} e^{-\frac{\hbar k^2}{2M(\varphi)\kappa_b T}} dk_{//} d\varphi} \quad (4.10)$$

Afin de déterminer l'impact de l'anisotropie de la masse de l'exciton dans le puits quantique, fixons le taux de déclin radiatif Γ_0 comme indépendant de k , *i.e.* $\Gamma_0(k)=\Gamma_0(0)$. Ceci nous permet d'obtenir une expression analytique de l'équation 4.10, et ne constitue pas une approximation trop grossière pour $k_{//} < k_0$. Considérons spécifiquement les excitons A, pour lesquels la sommation en i donne sa valeur maximale : 1. Nous avons :

$$2\Gamma_A(T) = 2\Gamma_0 \frac{\int_0^{k_0} \int_0^{2\pi} k_{//} e^{-\frac{\hbar k^2}{2M(\varphi)\kappa_b T}} dk_{//} d\varphi}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} k_{//} e^{-\frac{\hbar k^2}{2M(\varphi)\kappa_b T}} dk_{//} d\varphi} = 2\Gamma_0 N_A(T) \quad (4.11)$$

où N_A est la fraction d'excitons pouvant se recombinaison radiativement. Intégrons en fonction de l'énergie afin de contourner la difficulté de l'intégration de $M(\varphi)$:

$$N_A(T) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{E_c(\varphi)} e^{-\frac{E}{\kappa_b T}} dE d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{\kappa_b T}} dE d\varphi} \quad (4.12)$$

Il vient naturellement que :

$$N_A(T) = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_c(\varphi)}{\kappa_b T}} d\varphi = 1 - \frac{1}{2\pi} e^a \int_0^{2\pi} e^{b \cos(2\varphi)} d\varphi. \quad (4.13)$$

où a est fonction de la moyenne de la masse de translation de l'exciton \bar{M}_X , et b de son anisotropie :

$$a = -\frac{\hbar^2 k_0^2}{4\kappa_b T} \left(\frac{1}{m_{ex} + m_{hx}} + \frac{1}{m_{ey} + m_{hy}} \right), \quad (4.14)$$

$$b = -\frac{\hbar^2 k_0^2}{4\kappa_b T} \left(\frac{1}{m_{ex} + m_{hx}} - \frac{1}{m_{ey} + m_{hy}} \right).$$

L'intégrale de l'équation 4.13 doit être calculée analytiquement. Cependant, nous remarquons qu'elle est décroissante en fonction de T . Ainsi nous obtenons un majorant de cette intégrale pour une valeur de b à une basse température, par exemple 10 K où $b \simeq 6 * 10^{-6}$ en prenant les valeurs de masses effectives citées plus bas. Il est donc raisonnable d'écrire pour les températures supérieures à 10 K :

$$N_A(T) \simeq 1 - e^a \simeq -a = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\bar{M}_X \kappa_b T} \quad (4.15)$$

Puisque le temps de recombinaison radiative est défini comme [And91] :

$$\tau_A(T) = \frac{1}{2\Gamma_A(T)} = \frac{1}{2\Gamma_0 N_A(T)}, \quad (4.16)$$

nous obtenons finalement

$$\tau_A(T) = \frac{\kappa_b}{\hbar^2} \frac{\bar{M}_X^A}{\omega_{LT}^A a_B^3 n k_0^3 I_{eh}^2} T. \quad (4.17)$$

Nous constatons que les seuls paramètres fonction de la largeur du puits étant λ^2 , k_0 , I_{eh} et n , le temps de déclin doit, en première approximation, augmenter avec l'épaisseur du puits.

Le calcul est similaire pour les excitons B et C, les masses effectives et le splitting longitudinal-transverse sont les seuls paramètres modifiés. Les valeurs de ω_{LT} rapportées dans la littérature [Tho60] [Hüm73] [Lag81] [Cob10] tendent généralement vers celles mesurées par Thomas en 1960 [Tho60], où $\omega_{LT}^A = 2$ meV, $\omega_{LT}^B = 10$ meV et $\omega_{LT}^C = 12$ meV¹. La dispersion des masses effectives (et leur éventuelle anisotropie) est en revanche bien plus importante [Tho60] [Hüm73] [Syr04] [Yan11]. Nous notons cependant que la masse effective de l'exciton A (trou lourd) est généralement rapportée comme étant plus importante que celle de l'exciton B (trou léger). Nous avons choisi d'utiliser les valeurs récemment calculées théoriquement par Yan et *al.* [Yan11] rapportées dans le tableau 1.3 du premier chapitre. Les valeurs calculées avec ces paramètres sont résumées dans le tableau 4.1.

	$\frac{d\tau_A}{dT}$	$\frac{d\tau_B}{dT}$	$\frac{d\tau_C}{dT}$
PQ 1,7 nm (ps/K)	27	1,9	1,7
PQ 3,6 nm (ps/K)	36	2,5	2,3

TABLE 4.1 – Augmentation du temps de recombinaison radiative sous l'effet de la température calculée pour les excitons A, B et C dans un puits de 1,7 et 3,6 nm.

Nous voyons que l'augmentation du temps de recombinaison radiative en fonction de la température est typiquement de l'ordre de la picoseconde par kelvin dans les puits de ZnO/(Zn,Mg)O non-polaires. Cette valeur relativement faible doit être analysée comparativement aux valeurs obtenues pour les autres semiconducteurs, qui atteignent quelques dizaines (puits GaN/(Ga,Al)N [Lef98]) voire plusieurs centaines de picosecondes (puits GaAs/(Ga,Al)As [Fel87]). Cette diminution d'un ou deux ordres de grandeur dans le système ZnO/(Zn,Mg)O est une conséquence directe de l'augmentation de la force d'oscillateur, représentée par ω_{LT} . En effet, le splitting longitudinal-transverse est environ dix fois plus grand dans le ZnO que dans le GaN (0,6 meV [Hof97]) ,

1. Thomas et Hopfield [Tho60] [Hop60] ont en fait montré théoriquement que la somme des forces d'oscillateurs des excitons A et B doit être égale à celle des excitons C.

qui lui même est plus important d'un demi-ordre de grandeur par rapport au GaAs (0,1 meV [Ada85])

Nous notons également que le temps de recombinaison radiative d'un exciton A est nettement supérieur à celui des excitons B et C. Ceci était attendu compte-tenu de leur masse effective et de leur force d'oscillateur respective. Dans le cas où les excitons A et B forment une seule bande de luminescence, et en prenant l'hypothèse de deux niveaux à l'équilibre, le temps de déclin effectif sera égal à la moyenne hyperbolique des temps de déclins, *i.e.* $\tau_{(A,B)}^{-1} = \frac{1}{2}(\tau_A^{-1} + \tau_B^{-1}) \simeq \frac{1}{2}\tau_B^{-1}$.

Nous avons vu qu'en l'absence de recombinaison non-radiative, le temps de déclin des excitons libres dans un puits quantique augmente linéairement en fonction de la température. Cette conclusion théorique est confrontée aux résultats expérimentaux lors de la prochaine partie.

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Etude à 10 K

Les déclins de la photoluminescence à 10 K du puits quantique de 1,7 nm et de sa barrière sont tracés sur la partie (a) de la figure 4.2, respectivement en vert et en noir. L'échelle temporelle est de 1 μ s, la source d'excitation est la troisième harmonique d'un laser impulsionnel Ti-Sa (4,75 eV) dont le taux de répétition est fixé à 80 kHz. Nous observons un déclin de la photoluminescence de la barrière particulièrement long et non-exponentiel. Le déclin de la photoluminescence du puits quantique (figure 4.2 a) est tout à fait similaire à celui de la barrière. Quel que soit l'échantillon étudié, nous observons à 10 K cette similitude entre le déclin de la photoluminescence du puits et celui de la barrière. Cet effet indique qu'il se produit un transfert d'excitons de la barrière vers le puits, avec un temps caractéristique beaucoup plus long que la durée de vie des excitons libres dans le puits, qui est d'après le calcul précédent de l'ordre de la centaine de picosecondes à 10 K.

La solution la plus simple afin d'éliminer ce problème de transfert consiste à exciter l'échantillon à une énergie inférieure au gap de la barrière. L'intervalle d'énergie correspondant, entre 3,63 et 3,85 eV, est malheureusement inaccessible à notre source d'excitation picoseconde. Cependant, afin de vérifier que ce déclin non-exponentiel de la photoluminescence du puits est bien dû à une alimentation par la barrière, nous avons utilisé un laser impulsionnel à longueur d'onde ajustable OPO de largeur temporelle d'impulsion de 5 ns, et de fréquence de répétition de 10 Hz. Le résultat d'une excitation à des énergies au-dessus et au-dessous de la barrière est présenté sur la partie (b) de la figure 4.2.

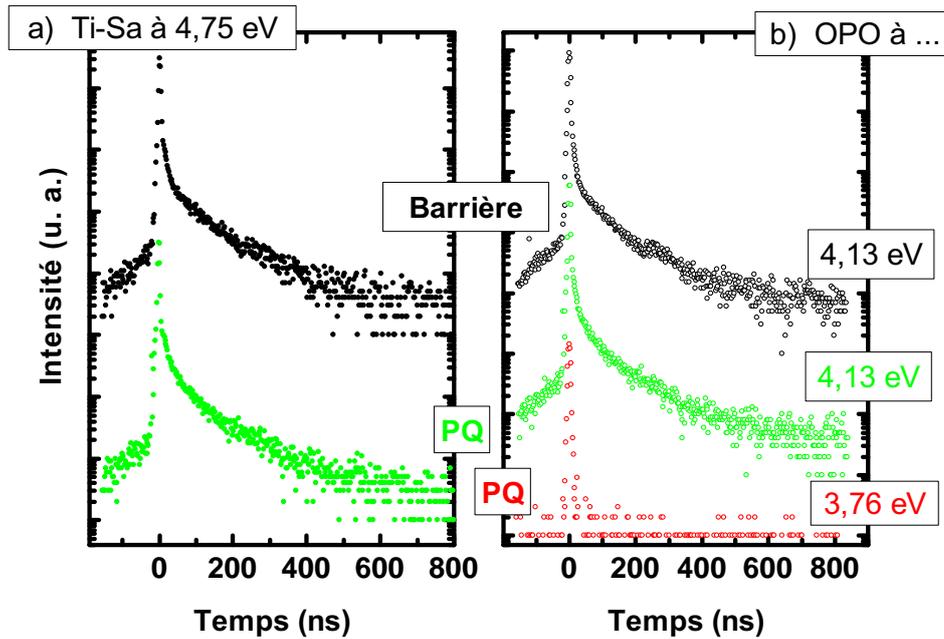


FIGURE 4.2 – Comparaison des déclin de photoluminescence à 10 K des raies associées au puits quantique de 1,7 nm et à sa barrière obtenus via une excitation (a) au laser Ti-Sa, au-dessus du gap de la barrière (4,75 eV), et (b) avec un laser OPO, au-dessus (4,13 eV) et au-dessous (3,76 eV) du gap de la barrière.

Le déclin de la PL du puits quantique est quasi identique à celui de la barrière lorsqu'une excitation à 4,13 eV (*i.e.* au-dessus du gap de la barrière) est utilisée. Lorsque l'échantillon est excité à 3,76 eV (*i.e.* en dessous du gap de la barrière située à 3,85 eV) le déclin de la photoluminescence se produit à une échelle de temps totalement différente, inférieure à quelques nanosecondes, mais de l'ordre de la largeur de l'impulsion de la source laser. Il est par conséquent impossible de déterminer avec précision le temps de déclin de la PL, mais seulement une borne supérieure de quelques nanosecondes. Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que le temps de déclin d'excitons libres dans un puits quantique de ZnO doit être de l'ordre de la centaine de picosecondes à 10 K, et qu'il augmente linéairement en fonction de la température pour atteindre une valeur de quelques nanosecondes à température ambiante. Une source laser nanoseconde est donc totalement inadéquate à la mesure des temps de déclin dans un système de puits quantique ZnO/(Zn,Mg)O. Avant de poursuivre l'étude des temps de vie des excitons confinés dans les puits quantiques, examinons l'évolution du déclin de la photoluminescence de la barrière en fonction de la température.

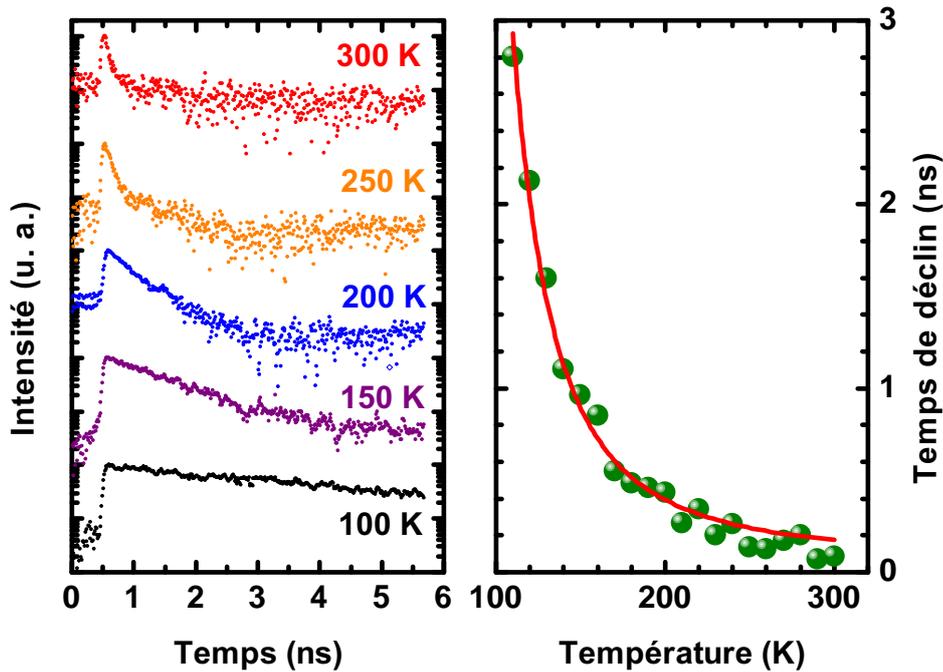


FIGURE 4.3 – (a) Déclins de photoluminescence normalisés de la barrière à différentes températures. (b) Temps de déclin de la photoluminescence de la barrière en fonction de la température. La courbe en trait plein représente l’ajustement par un modèle de processus non-radiatifs thermo-activés, d’énergie $\Delta E = 40$ meV.

4.2.2 Analyse du déclin de la barrière en fonction de la température

Nous avons vu que le temps de déclin de la photoluminescence de la barrière est particulièrement long et non-exponentiel à 10 K. Cette observation est typique pour des états localisés sur les défauts d’alliage. Cette hypothèse est renforcée à la vue de l’évolution de l’énergie de luminescence de la barrière en fonction de la température (figure 3.14 du chapitre précédent) : le S-shape observé aux basses températures est caractéristique de ces effets de localisation. Lorsque la température augmente, les excitons se délocalisent et peuvent se recombiner comme des excitons libres. La figure 1.3 (a) présente une série de déclin de la photoluminescence de la barrière sur une échelle de 5 ns, pour différentes températures entre 100 et 300 K. Nous voyons que les déclins sont quasi mono-exponentiels, et qu’ils s’accélèrent lorsque la température augmente.

Les temps de déclin déterminés sur ces spectres sont présentés sur la figure 1.3(b). Plus la température augmente plus le temps de déclin diminue, alors que la durée de vie des excitons dans un milieu 3D augmente théoriquement avec la température, avec une dépendance en $T^{3/2}$ [Cit93]. Cette observation est le signe de la présence de processus non-radiatifs dans la barrière. Nous avons modélisé l’évolution du temps de déclin en

fonction de la température par l'équation suivante :

$$\tau_{NR}(T) = \tau_{NR}^0 e^{\frac{\Delta E}{k_b T}}, \quad (4.18)$$

où ΔE est l'énergie d'activation du processus non-radiatif. La valeur de ce paramètre est ici d'environ 40 meV, valeur qui est compatible avec l'énergie de localisation déduit de la variation de l'énergie de la photoluminescence en fonction de la température déterminée au chapitre précédent. Le terme processus non-radiatif fait ici référence à nos observations d'un transfert des excitons de la barrière au puits (figure 4.2), plutôt qu'à la présence de pertes non-radiatives. La perte d'intensité de photoluminescence de la barrière est principalement due à la délocalisation puis la diffusion des excitons vers le puits quantique ou le substrat. Nous ne pouvons toutefois pas totalement exclure l'existence de centres de recombinaisons non-radiatives dans la barrière, même si les résultats présentés au chapitre précédent indiquent qu'il sont en très faible densité dans les puits.

4.2.3 Alimentation du puits quantique par la barrière

Les spectres de TRPL des raies associées aux excitons libres et localisés dans le puits quantique de 1,7 nm ainsi que celle de la barrière sont tracées sur la figure 4.4 pour quatre températures entre 10 et 300 K. Afin d'étudier le temps de montée de la photoluminescence, la fenêtre temporelle choisie est particulièrement courte et les déclinés sont normalisés à 1. Nous voyons sur la partie (a) de la figure 4.4 que les déclinés des deux raies du puits sont différents à 10 K. Le temps de montée² de la raie FE est très rapide, de l'ordre de la réponse d'appareil, et comparable à celui de la barrière. La raie FE décline ensuite très rapidement, en suivant le comportement temporel de la raie de la barrière. Cette première phase est suivie d'un processus plus lent que nous avons attribué à l'alimentation par la barrière. Le temps de montée de la raie LE est lui nettement plus long, de l'ordre de 150 ps. Un plateau est ensuite observé pendant environ 100 ps, et enfin la raie LE décline en suivant la même pente que la raie FE. A 50 K (partie (b) de la figure 4.4), le comportement respectif des deux raies liées au puits est similaire à celui existant à 10 K. Cependant la montée puis le déclin très rapide de la raie FE est de moindre intensité, et le temps de montée de la raie LE est légèrement plus important. Ces différences entre le comportement des deux raies du puits disparaissent complètement à plus haute température : les spectres de TRPL des excitons libres et localisés dans le puits quantique sont similaires à partir de 100 K, et ce jusqu'à température ambiante (parties (c) et (d) de la figure 4.4). Le temps de montée de la photoluminescence de la barrière lui n'évolue pas de façon significative en fonction de la température, il reste de l'ordre de la réponse d'appareil et toujours inférieur à celui des composantes du puits.

2. Nous définissons le temps de montée comme celui nécessaire afin d'atteindre 80 % du signal.

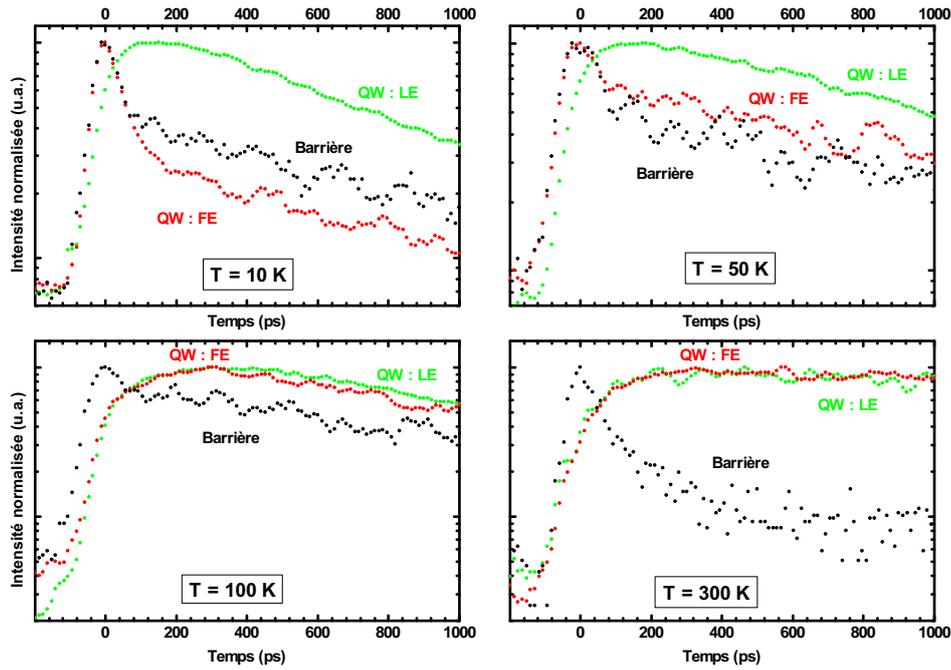


FIGURE 4.4 – Déclin de photoluminescence des raies FE, LE et de la barrière du puits de 1.7 nm de largeur enregistrés à différentes températures.

Pour rendre compte de l'allure de ces spectres nous pouvons nous appuyer sur un modèle simplifié. Considérons un système simple à deux niveaux excités et un niveau fondamental. La population du premier niveau est contrôlée par les recombinaisons radiatives, caractérisées par une durée de vie τ_1 , et par un transfert vers le deuxième niveau, caractérisé par une constante de temps τ_t . Celle du second niveau est fonction des recombinaisons radiatives caractérisées par une durée de vie τ_2 et du terme d'alimentation précédent. Ce système est schématisé sur la figure 4.5 (a). Le système d'équation différentielle qui régit un tel ensemble est le suivant :

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{n_1}{\tau_1} - \frac{n_1}{\tau_t}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= -\frac{n_2}{\tau_2} + \frac{n_1}{\tau_t}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Les solutions de ce système d'équations permettent de déterminer l'évolution des deux populations en fonction du temps. Sur la figure 4.5 (b) et (c) nous avons tracé l'évolution de ces populations pour différentes valeurs du coefficient de transfert τ_t . Les valeurs de τ_1 et τ_2 restent fixes, le but étant simplement d'illustrer l'influence de τ_t sur l'allure des spectres de TRPL, et non d'approximer les courbes expérimentales.

L'évolution de la population n_1 (figure 4.5(b)) est exponentielle sur l'échelle de temps considérée, elle est gouvernée par le temps de transfert τ_t . La variation de n_2 dépend par contre des valeurs relatives de τ_1 et de τ_t . Lorsque $\tau_t < \tau_1$, la population

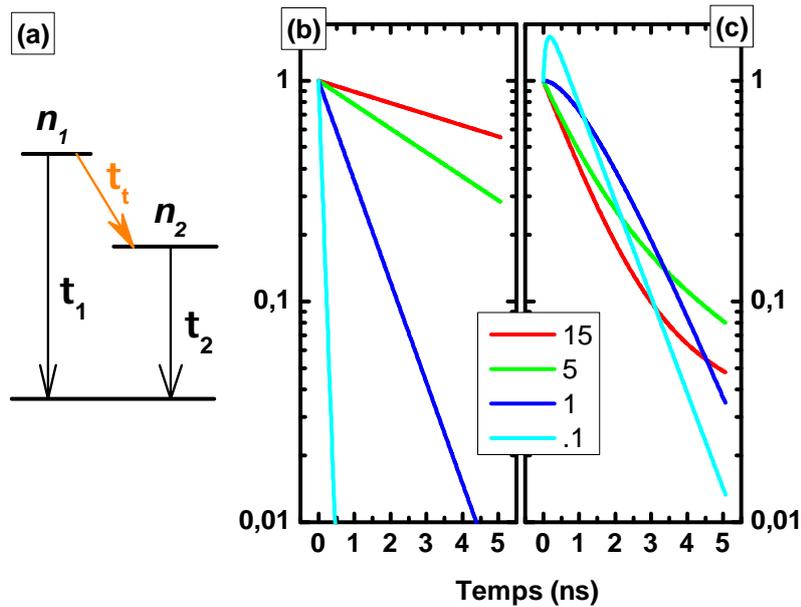


FIGURE 4.5 – (a) représentation schématique d’un système à deux niveaux excités et un niveau fondamental. (b) et (c) Evolution temporelle des populations des niveaux 1 et 2. Les valeurs de τ_1 et τ_2 sont fixé respectivement à 1 ns et 20 ns. La valeur de τ_t varie de 15 ns à .1 ns.

augmente durant les premiers instants avant de décroître exponentiellement, ce qui allonge le temps de montée de la luminescence. Si $\tau_t > \tau_1$, les déclin de luminescence présentent une brisure de pente.

Revenons sur les mesures expérimentales. Le cas $\tau_t < \tau_1$ illustre bien la différence entre l’évolution de luminescence de l’exciton libre et lié aux basses températures. Nous sommes dans une situation intermédiaire où les deux niveaux ne sont pas immédiatement à l’équilibre thermodynamique. Le déclin rapide de la raie FE correspond à la mise en équilibre de ces niveaux, ce qui explique le temps de montée plus important pour la raie LE. La brisure de pente présente aux temps plus longs est due à l’alimentation par la barrière, de temps caractéristique plus grand que le temps de vie radiatif des excitons dans le puits. Pour les températures au-delà de 100 K, le transfert des excitons de la barrière vers le puits s’accélère, il devient inférieur aux temps de vies radiatifs. Les deux niveaux du puits sont maintenant à l’équilibre et l’allongement du temps de montée est exclusivement due à l’alimentation par la barrière.

Nous venons de voir que le comportement temporel de la luminescence du puits pour les températures inférieures à 100 K est complexe. De plus, le transfert de porteurs de la barrière vers le puits quantique, qui est probablement d’origine diffusive,

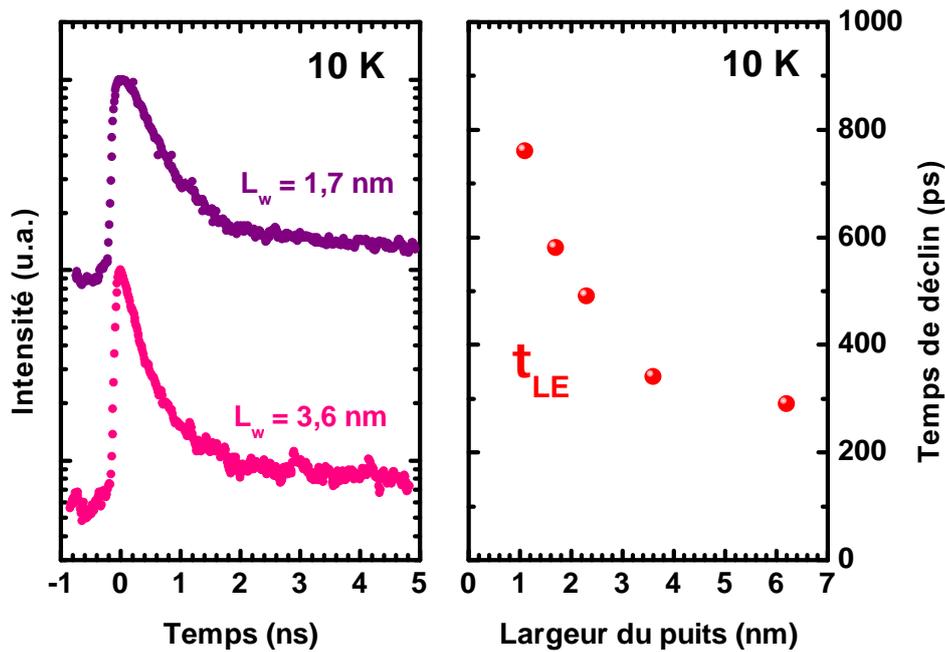


FIGURE 4.6 – (a) Déclins de photoluminescence normalisés des excitons localisés dans les puits quantiques de 1,7 et 2,5 nm à 10 K. (b) Estimation du temps de déclin de la photoluminescence des excitons localisés dans les puits quantiques en fonction de la largeur du puits.

n'est à priori pas de débit constant. L'alimentation par la barrière modifie le déclin de la photoluminescence des excitons confinés dans le puits : les temps apparents mesurés expérimentalement entre 10 et 100 K sont seulement des bornes supérieures des déclins radiatifs intrinsèques. Nous avons tracé sur la figure 4.6(a) le déclin de la photoluminescence de la raie LE pour les puits de 1,7 et 3,6 nm. Nous voyons que si les spectres ne sont pas mono-exponentiels, le temps de déclin apparent mesuré lors des premières centaines de picosecondes après l'impulsion laser est plus faible pour le puits large. Le temps de déclin apparent des excitons localisés en fonction de la largeur du puits est tracé sur la figure 4.6(b). Il est déterminé par une simple mesure du temps écoulé après une diminution de l'intensité de luminescence d'un facteur e . Les temps obtenus, quelques centaines de picosecondes, sont typiques des valeurs rapportées dans la littérature pour des excitons localisés [Fel87] [Lef98] [Wil04]. Nous observons également que le temps de déclin apparent diminue nettement lorsque la largeur du puits augmente. La diffusion des excitons de la barrière au puits n'étant pas dépendante de l'épaisseur du puits, la valeur effective du déclin des excitons localisés déterminée à 10 K est donc une bonne approximation de leur valeur de déclin intrinsèque.

Afin obtenir des données quantitatives précises pour l'exciton libre pour les températures inférieures à 100 K, il est nécessaire d'effectuer une modélisation complète dont

beaucoup de paramètres ne sont pas accessibles expérimentalement. Nous pouvons cependant tirer plusieurs conclusions importantes. Premièrement, les excitons libres et localisés sont à l'équilibre thermodynamique en un temps inférieur à 300 ps, quelle que soit la température. A partir de 100 K, le terme d'alimentation du puits par la barrière n'influence que les premiers instants du déclin, et les spectres de TRPL de l'exciton libre et localisé sont identiques : la durée de vie des excitons peut être mesurée. Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux mesures à haute température ($T > 100$ K).

4.2.4 Analyse du temps de déclin du puits quantique au-delà de 100 K

Nous avons tracé sur la figure 4.7 le déclin de la PL relatif aux excitons libres dans le puits quantique à différentes températures allant de 150 à 325 K, pour respectivement le puits de 1,7 nm sur la partie (a) et celui de 3,6 nm sur la partie (b). Nous voyons qu'à ces températures les déclins sont clairement mono-exponentiels sur deux voire trois ordres de magnitude, l'alimentation par la barrière est ramenée à des proportions négligeables.

Le comportement en température des déclins des excitons libres sont tout à fait similaires pour les deux largeurs de puits : les temps de déclin augmentent avec la température. L'évolution en fonction de la température des temps de déclin des raies de luminescence associées aux excitons libres et localisés est respectivement tracée sur la figure 4.8 (a) pour le puits de 1,7 nm et 4.8 (b) pour le puits de 3,6 nm. Celui de leur barrière respective est également rapporté. Nous voyons que la variation du temps de déclin des barrières est globalement la même pour les deux échantillons.

Première remarque évidente, les temps de déclin des raies associées au puits quantique sont égaux à l'erreur expérimentale près. Ceci est attendu pour des états en équilibre thermodynamique : à ces températures le temps d'équilibre entre ces deux états est significativement plus faible que le temps de recombinaison.

L'observation la plus spectaculaire est que les temps de déclin augmentent linéairement avec la température, et tendent vers zéro à 0 K. Nous retrouvons le résultat prévu par les calculs présentés dans la première partie de ce chapitre, caractéristique des excitons libres. Ceci constitue une preuve supplémentaire de la très faible proportion de recombinaisons non-radiatives dans ces puits quantiques non-polaires homo-épitaxiés.

Les pentes sont d'environ 7 ps/K pour le puits étroit et 5 ps/K pour le puits large. Ces valeurs sont proches de celles calculées précédemment ($\tau_{(A,B)}^{1,7nm} \simeq 3,6$ ps/K et $\tau_{(A,B)}^{3,6nm} \simeq 4,7$ ps/K). Nous constatons cependant que si le calcul prévoit une augmen-

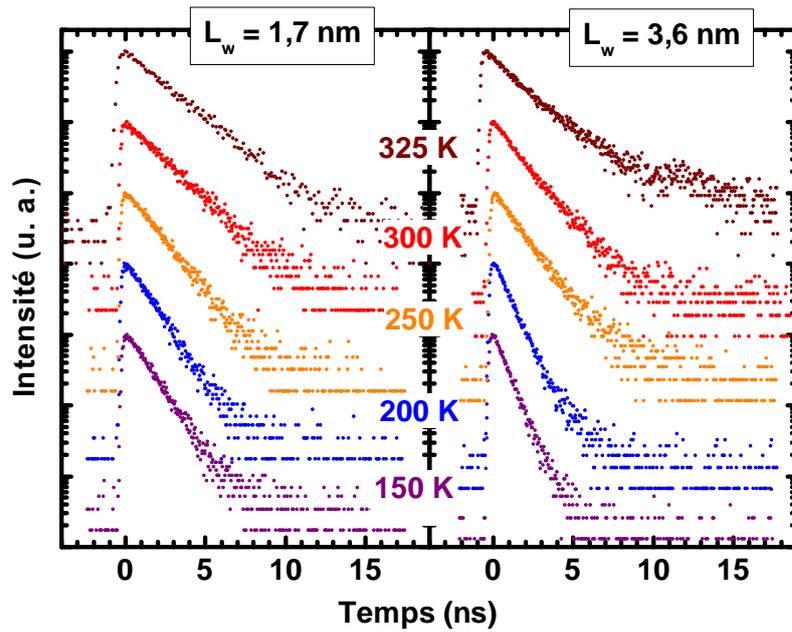


FIGURE 4.7 – Déclin de la photoluminescence des excitons des libres pour les puits de 1,7 nm et 3,6 nm pour des températures allant de 150 K à 325 K.

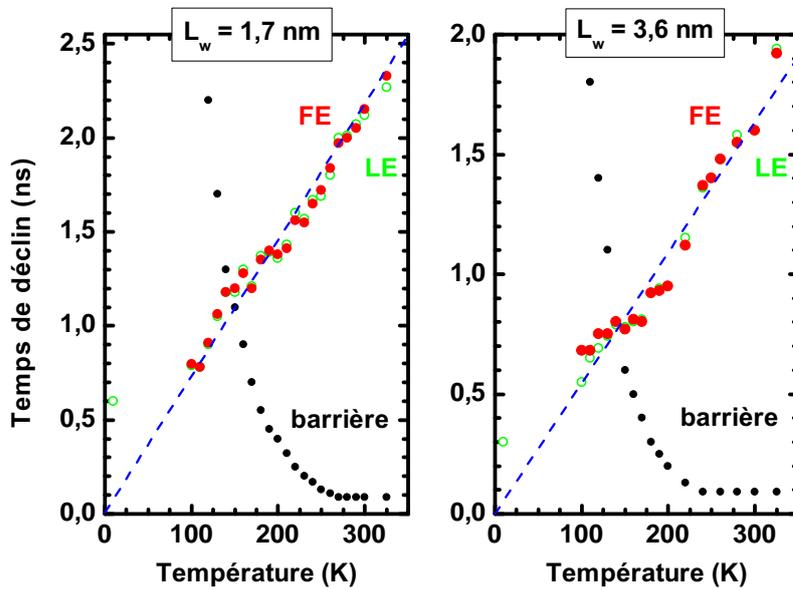


FIGURE 4.8 – Evolution en fonction de la température des temps de déclin des raies de luminescence associées aux excitons libres (points rouges) et localisés (points verts) pour (a) le puits de 1,7 nm et (b) le puits de 3,6 nm. Le déclin de leur barrière respective est également tracée (points noirs). Le trait en pointillé est un ajustement linéaire, de 7 ps/K et 5 ps/K pour respectivement les puits de 1,7 nm et 3,6 nm de large.

tation de la pente lorsque la largeur du puits augmente, nos résultats expérimentaux montrent le contraire. L'écart avec le modèle peut provenir de différentes origines. Premièrement, certains paramètres du ZnO sont assez mal connus, particulièrement la masse effective des trous. Ensuite, le modèle utilisé a initialement été développé pour des semiconducteurs à plus petit gap type GaAs, où les effets coulombiens sont nettement moins importants que dans le ZnO. Il faut également garder à l'esprit que le modèle utilisé considère uniquement des excitons libres purement radiatifs. Citrin [Cit93], ayant noté la forte dispersion des valeurs expérimentales de temps de recombinaison dans les puits de GaAs/(Ga,Al)As, a montré l'influence des excitons localisés sur le comportement en fonction de la température. En présence de centres de localisation, le temps de déclin radiatif augmente certes toujours linéairement en fonction de la température dans les milieux 2D, mais la pente est modifiée (généralement diminuée), y compris à haute température. Enfin, nous ne pouvons pas totalement exclure la présence de quelques pertes non-radiatives, particulièrement pour le puits de 3,6 nm, qui comme nous l'avons vu lors du chapitre précédent conduisent à une diminution du temps de déclin expérimental.

L'évolution du temps de déclin des excitons en fonction de la température est présentée uniquement pour les deux puits (1,7 et 3,6 nm) à très faible densité de défauts non-radiatifs. Le comportement en fonction de la température des autres échantillons est conforme à celui observé pour des puits quantiques en présence de défauts non-radiatifs : le temps déclin de la photoluminescence des excitons augmente, puis diminue lorsque la température augmente.

4.3 Evolution de la population des niveaux excitoniques en fonction de la température

Nous pouvons maintenant analyser de nouveau l'évolution des intensités des différentes raies liées au puits quantique sous excitation continue à la lueur des nouveaux éléments apportés par les mesures résolues en temps. Afin d'étudier plus facilement l'évolution de l'intensité des différentes composantes en fonction de la température, nous avons tracé sur la figure 4.9 la contribution (en pourcentage) des raies $FE_{(A,B)}$, FE_C et LE à la somme totale de l'intensité de luminescence du puits quantique. Cette approximation est justifiée par le fait que l'intensité totale est quasi constante quelle que soit la température. Pour modéliser le comportement de ces intensités, nous prenons comme hypothèse que les différents états associés au puits quantique suivent une statistique de Maxwell-Boltzmann. Cette hypothèse est réaliste pour les faibles densités d'excitons, où les interactions excitons-excitons sont négligeables. Dans ce cas l'ensemble des excitons, bosons suivant à priori une statistique de Bose-Einstein, peut

être considéré comme un gaz parfait de particules sans interactions. De ce fait, la contribution des bi-excitons à la luminescence totale est négligée.

Nous avons à prendre en compte trois niveaux : les excitons localisés (niveau LE) se délocalisent sous l'effet de la température et participent à la luminescence des excitons libres (niveau $FE_{(A,B)}$); les excitons C (niveau FE_C) se peuplent sous l'effet de l'agitation thermique à partir des états excitoniques (A,B). Dans ce cadre, l'évolution de l'intensité du pic des excitons localisés est donnée par la fonction $I_{LE} = \frac{N_1}{1+A_1 \exp(-\frac{\Delta E_1}{\kappa_b T})}$, et celle du pic des excitons C par $I_{FE_C} = 100 - \frac{N_2}{1+A_2 \exp(-\frac{\Delta E_2}{\kappa_b T})}$, où N est le nombre d'états considérés (en pourcent), ΔE est l'écart en énergie entre les deux niveaux considérés et A une "probabilité de transition" que nous prenons indépendante de la température et dont nous expliciterons le sens physique plus tard. Enfin, puisque nous décrivons des pourcentages, il vient naturellement que l'intensité du pic des excitons libres (A,B) est donné par : $I_{FE_{(AB)}} = 100 - I_{LE} - I_{FE_C}$. En toute rigueur il serait nécessaire d'ajouter deux autres paramètres indépendants ΔE_3 et A_3 correspondant au transfert du niveau "exciton localisé" au niveau "exciton C", mais cette transition est peu probable même à température ambiante puisque la différence d'énergie entre ces deux niveaux est d'environ 75 meV ($e^{-\frac{75}{25}} \simeq 0,04$). Un ajustement des intensités a été effectué avec ces fonctions (courbes en traits pleins sur la figure 4.9). Les paramètres d'ajustements obtenus sont indiqués dans le tableau 4.2.

	ΔE_1	A_1	ΔE_2	A_2
PQ 1,7 nm	38 ± 6 meV	16 ± 5	40 ± 5 meV	$1,0 \pm 0,3$
PQ 3,6 nm	24 ± 4 meV	8 ± 3	42 ± 5 meV	$1,0 \pm 0,3$

TABLE 4.2 – Paramètres provenant de l'ajustement des intensités des composantes des puits quantiques (figure 4.9). ΔE est l'écart en énergie entre les niveaux considérés et A la force de la transition.

Les paramètres d'ajustements ΔE_1 et ΔE_2 , qui représentent les écarts en énergie des différents niveaux, correspondent approximativement aux écarts expérimentaux. Ceci valide notre hypothèse que le niveau LE se vide préférentiellement dans le niveau FE_{AB} , et que le niveau FE_C est en équilibre avec le niveau FE_{AB} .

Les paramètres d'ajustements A_1 et A_2 nous permettent également d'obtenir quelques informations quantitatives. L'origine physique du paramètre A_2 est relativement simple. En effet, nous savons que l'intensité de luminescence s'écrit en fonction du nombre et du taux de déclin des états radiatifs :

$$\frac{I_{FE_{AB}}(T)}{I_{FE_C}(T)} = \frac{N_{FE_A}(T) \Gamma_{FE_A}^{rad}(T) + N_{FE_B}(T) \Gamma_{FE_B}^{rad}(T)}{N_{FE_C}(T) \Gamma_{FE_C}^{rad}(T)} e^{-\frac{\Delta E_2}{\kappa_b T}}. \quad (4.20)$$

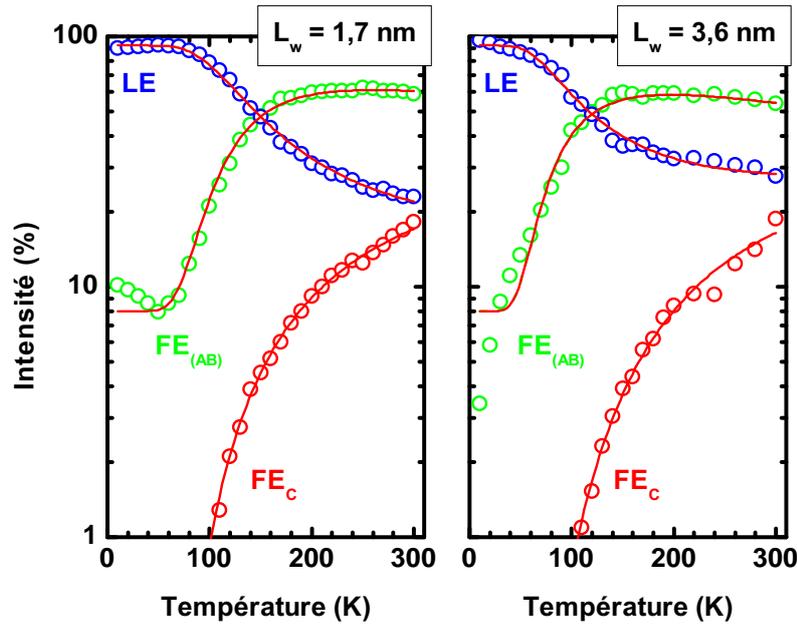


FIGURE 4.9 – Evolution relative des intensités des composantes liées aux puits quantique de 1,7 nm et de 3,6 nm. Les traits pleins sont des ajustements par des lois de Maxwell-Boltzmann.

En prenant la limite à température infinie et en utilisant les valeurs calculées lors de la première partie, nous avons :

$$\frac{I_{FE_{AB}}(T_{\infty})}{I_{FE_C}(T_{\infty})} = \frac{\Gamma_{FE_A}^{rad} + \Gamma_{FE_B}^{rad}}{\Gamma_{FE_C}^{rad}} = \frac{1 + A_2}{1 + \frac{1}{A_2}} \simeq 1. \quad (4.21)$$

Ainsi le paramètre A_2 mesure ici le rapport entre les taux de déclin radiatifs des excitons (A,B) et C. Autrement dit, les niveaux A, B et C étant également peuplés, il représente la différence d'efficacité entre les canaux de déclin radiatif des niveaux (A,B) et C. Comme prévu par la théorie [Tho60] [Hop60], nous trouvons que la somme des forces d'oscillateurs des excitons A et B est égale à celle des excitons C.

L'origine physique du paramètre A_1 est différente. Pour la déterminer, appliquons le modèle [Del85] [Cit93] de deux populations d'excitons libres et localisés sur des défauts d'interface. Les excitons sont considérés comme étant à l'équilibre thermodynamique, *i.e.* que le temps de transfert entre les deux niveaux est inférieur aux temps de déclin radiatifs. Nous avons vu que tel est le cas au-delà de quelques dizaines de kelvins. Il convient donc de noter qu'une modélisation aussi simple est strictement erronée aux très basses températures, où les phénomènes de localisation sont prépondérants. La prise en compte de ces effets complexes est "cachée" dans le paramètre N_1 , fixant la

population du niveau LE à $T = 0$ K.

Nous savons que le rapport des intensités de photoluminescence s'exprime en fonction des taux de déclin radiatif Γ^{rad} des différents niveaux pondérés par le produit $N(T)$ de leur densité surfacique d'état respective par le taux d'occupation :

$$\frac{I_{FE}(T)}{I_{LE}(T)} = \frac{N_{FE}(T) \Gamma_{FE}^{rad}(T)}{N_{LE}(T) \Gamma_{LE}^{rad}}. \quad (4.22)$$

Le nombre d'excitons localisés thermiquement peuplés $N_{LE}(T)$ décroît exponentiellement avec la température, tandis que celui des excitons libres N_{LE} augmente linéairement [Del85] :

$$N_{LE} = N_D e^{\frac{\Delta E_1}{k_b T}}, \quad N_{FE} = \frac{M \kappa_b T}{2\pi \hbar^2}, \quad (4.23)$$

où M est la masse de translation des excitons libres et N_D la densité surfacique de centres de localisation.

Nous savons également que le taux de déclin radiatif Γ_{LE}^{rad} des excitons localisés, qui sont des excitons 0D, est indépendant de la température [Cit93], alors que celui d'excitons libres 2D Γ_{FE}^{rad} décroît linéairement avec la température (cf équation 4.17). Ainsi la quantité $N_{FE} \Gamma_{FE}^{rad}$ ne dépend pas de la température. En prenant la limite à température infinie de l'équation 4.22, il vient en considérant A_1 grand devant 1 :

$$\frac{I_{FE}(T_\infty)}{I_{LE}(T_\infty)} = \frac{k_0^2}{4\pi N_D} \frac{\Gamma_0^{rad}}{\Gamma_{LE}^{rad}} = \frac{1 + A_1}{1 + \frac{1}{A_1}} \simeq A_1. \quad (4.24)$$

Le paramètre A_1 permet donc d'estimer la densité de centre de localisation. En utilisant les valeurs numériques précédentes, nous obtenons que $N_D \simeq 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour les deux puits. Si le modèle utilisé ici a initialement été développé dans le but d'estimer la densité de défauts d'interface, nous associons plutôt cette valeur à une densité de donneurs dans le puits quantique. En effet, nous avons attribué au chapitre précédent la raie LE aux excitons liés à des donneurs neutres, les excitons localisés sur une fluctuation de largeur de puits provoquant un élargissement de la raie FE (voir le paragraphe). Nous obtenons au final une densité volumique de donneurs de quelques 10^{16} cm^{-3} . Cette valeur de dopage est du même ordre de grandeur que celles rapportées dans d'autres cas de dopages non-intentionnels [Iwa00] [Kat03] [Cha09] [Tai11].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la dynamique de recombinaison dans nos échantillons satisfait jusqu'à 325 K aux principes précédemment observés sur les puits de GaAs/(Ga,Al)As sur de petites plages de température.

L'ensemble de ces processus mis en évidence dans ce chapitre donne cependant lieu à une dynamique temporelle complexe. Nous avons notamment observé un phénomène thermo-activé de diffusion des excitons de la barrière, alimentant le puits quantique. Nous avons également montré que l'équilibre thermique entre les états localisés et délocalisés est obtenu dès 100 K, avec une densité d'états localisés de quelques 10^{16} cm^{-3} .

La conclusion la plus importante est que la recombinaison des excitons dans les échantillons étudiés est essentiellement radiative. L'augmentation linéaire du temps de déclin, caractéristique du système 2D, est observé jusqu'à température ambiante, le coefficient de proportionnalité étant compatible avec le modèle simple présenté dans la première partie.

Conclusion

Dans le cadre cette thèse, nous avons comparé les propriétés optiques de puits quantiques polaires et non-polaires de ZnO/(Zn,Mg)O en utilisant plusieurs techniques de spectroscopie : réflectivité, photoluminescence continue, photoluminescence résolue en temps et excitation de la photoluminescence.

Nous avons commencé par la caractérisation optique des puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O hétéro-épitaxiés selon l'axe c . Ces puits polaires sont sujets à un champ électrique interne, fonction de la composition de la barrière en magnésium. Les propriétés optiques des puits polaires sont modifiées par le champ électrique interne. Les propriétés d'émission et d'absorption sont dominées par les effets de confinement pour les puits étroits (< 3 nm) et par l'effet Stark quantique confiné pour les puits larges. Des expériences de spectroscopie d'excitation, originales dans le domaine spectral de l'UV, nous ont permis de mettre en évidence la formation directe de complexes excitons-phonons dans le cas des puits étroits.

Nous avons ensuite étudié les propriétés optiques de puits quantiques homo-épitaxiés selon la face non-polaire M , ce qui constitue la première étude spectroscopique avancée sur ce type d'hétéro-structures. Nous avons confirmé l'absence de champ électrique interne dans ces structures et la polarisation de leur réponse optique. Les valeurs de Stokes-shift et de largeur à mi-hauteur des raies déterminées sont particulièrement faibles, ce qui prouve l'excellente qualité cristalline de ces échantillons. Les raies de photoluminescence dominantes à basse température ont été identifiées comme étant la contribution des excitons liés aux donneurs dans le puits plutôt que celle d'excitons localisés sur des défauts d'interface, phénomène habituellement dominant dans les puits quantiques. La formation de bi-excitons de grande énergie de liaison a également été observée dans ces puits.

Cette remarquable qualité structurale est confirmée par l'étude de la luminescence en température. Nous avons en effet montré que l'intensité de luminescence de certains échantillons reste quasi-constante jusqu'à température ambiante. La recombinaison des excitons dans nos échantillons est donc essentiellement radiative jusqu'à 325 K, la densité de centres non-radiatifs est très faible. Cette conclusion est renforcée par l'observation d'une augmentation linéaire du temps de déclin en fonction de la

température, avec un coefficient de proportionnalité compatible avec le modèle initialement développé pour les puits de GaAs/(Ga,Al)As. La principale différence est qu'ici ces effets sont observés jusqu'à température ambiante, et non pas de sur de petites plages de température. Autrement dit, à température ambiante les excitons dans un puits de ZnO/(Zn,Mg)O mènent la même vie quantique que ceux dans un puits de GaAs/(Ga,Al)As à très basse température.

La comparaison de l'intensité de photoluminescence en fonction de la température de ces échantillons avec celle des puits élaborés par hétéro-épitaxie sur la face C démontre tout l'intérêt des faces non-polaires et de l'homo-épitaxie afin de maintenir une efficacité radiative élevée jusqu'à température ambiante. Les résultats obtenus lors de cette thèse indiquent que la croissance de puits quantiques de ZnO/(Zn,Mg)O par MBE a atteint une maturité technologique prometteuse, qui permet d'envisager l'utilisation de ces structures en tant que briques élémentaires pour l'opto-électronique dans le proche UV. L'observation d'une luminescence provenant très majoritairement de la recombinaison d'excitons libres ouvre également la voie à de nombreuses études fondamentales du mécanisme de couplage lumière-matière à température ambiante.

L'un des points les plus importants qui ressort de cette étude est en effet l'absence de recombinaisons non-radiatives en compétition avec l'émission spontanée à température ambiante. A ce jour, seules les boîtes quantiques à base de nitrures présentent des efficacités radiatives comparables, grâce au confinement tri-dimensionnel qui protège les excitons de la diffusion vers les défauts non-radiatifs, ce qui n'est par exemple pas le cas dans les puits quantiques GaN. Quant aux hétéro-structures à base de GaAs, les processus d'émission spontanée y sont dominés par les processus non-radiatifs, et ne permettent des applications à 300 K que sur la base de processus d'absorption linéaire ou non-linéaire, et d'émission stimulée. Les puits quantiques non-polaires ZnO rassemblent donc à température ambiante des propriétés d'émission excitonique prometteuses, qui pourront être exploitées à 300 K dans des systèmes modèles (couplage fort exciton-photon, photonique, ...) et des applications à imaginer. D'un point de vue plus fondamental, les excitons A, B et C coexistent à température ambiante dans ces puits quantiques, ouvrant la porte à l'étude des interactions entre excitons, de la relaxation du spin et de l'émission polarisée.

Annexe A : Modélisation des puits quantiques

Cet appendice détaille le modèle de calcul utilisé lors de cette étude. Ce modèle se place dans le formalisme des fonctions enveloppes, fondé sur l'approximation de la masse effective : les états propres du cristal perturbés par le potentiel de confinement $V(z)$ du puits quantique sont développés sur la base des fonctions de Bloch au voisinage d'un point de haute symétrie de la première zone de Brillouin. On suppose que le potentiel perturbateur $V(z)$ ne mélange pas des états de Bloch de vecteurs d'onde différents, ce qui revient à dire que ce potentiel varie lentement à l'échelle de la cellule élémentaire du cristal.

Dans un premier temps nous exposerons les outils mathématiques que nous utilisons pour la résolution numérique des équations différentielles qui décrivent le mouvement non-corrélé des électrons et des trous dans les structures à puits quantiques. Ensuite, nous verrons comment traiter le problème de l'exciton dans un puits quantique, grâce à la méthode du potentiel effectif.

Equation de la masse effective à une dimension

De façon générale, dans l'approximation des fonctions enveloppes, l'équation de Schrödinger pour un électron peut être remplacée par l'équation de la "masse effective" :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m(z)} \frac{d}{dz} + V(z) \right) f(z) = Ef(z), \quad (4.25)$$

où $f(z)$ est la fonction enveloppe, $V(z)$ est un potentiel quelconque dépendant de z et $m(z)$ la masse effective, à priori variable sur l'ensemble de la structure. Divisons arbitrairement la structure en $N+1$ régions créant ainsi N interfaces entre ces régions. A chaque région on attribue une masse et un potentiel constants. On décrit ainsi un potentiel quelconque comme la succession de $N+1$ potentiels constants. Dans la couche n , l'équation de la masse effective s'écrit

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_n} \frac{d}{dz} + V_n \right) f(z) = Ef(z), \quad (4.26)$$

où V_n joue le rôle qu'aurait une énergie potentielle dans une équation de Schrödinger. Il s'agit d'une équation différentielle du second ordre à coefficients constants, sans second membre ni terme du premier ordre. Pour n fixé cette équation est relativement facile à résoudre. Nous allons exposer la méthode de calcul que nous avons utilisé pour résoudre le problème.

Méthode des différences finies

Nous considérons la structure comme une succession de $N+1$ couches, d'épaisseur Δz , dans lesquelles la masse et le potentiel sont constants. Nous supposons la fonction d'onde comme étant constante dans chaque région. Cela suppose donc que Δz soit assez petit. Nous avons

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m_n} \frac{d}{dz} f_n \right) &= \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{1}{m(z_n)} \left(\frac{df}{dz} \right)_{z_n} - \frac{1}{m(z_{n-1})} \left(\frac{df}{dz} \right)_{z_{n-1}}}{\Delta z} \right) \\ &= \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta z^2} \left(\frac{f_{n+1} - f_n}{m_n} - \frac{f_n - f_{n-1}}{m_{n-1}} \right). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Finalement, en injectant cette expression dans l'équation de la masse effective on obtient

$$\frac{f_{n+1}}{m_n} - f_n \left(\frac{1}{m_n} + \frac{1}{m_{n-1}} + \frac{\Delta z^2}{\hbar^2} (V_n - E) \right) + \frac{f_{n-1}}{m_{n-1}} = 0. \quad (4.28)$$

En remarquant que $\frac{m_n(V_n - E)}{\hbar^2} = k_n^2$, on exprime la valeur de la fonction enveloppe dans la région $n + 1$ en fonction de la valeur dans les régions n et $n - 1$:

$$f_{n+1} = \left(\Delta z^2 k_n^2 + \frac{m_n}{m_{n-1}} + 1 \right) f_n + \frac{m_n}{m_{n-1}} f_{n-1}. \quad (4.29)$$

Partant du principe que f est nulle en $\pm\infty$, on fixe $f_1 = f_2 = 0$. On ne doit pas poser réellement ces valeurs à 0 au départ sinon tous les f_n sont nuls. On donne à f_1 et f_2 une valeur très petite (en pratique 10^{-10}) de l'ordre de grandeur de la précision numérique du langage de programmation utilisé. Ensuite, on calcule f^{N+1} en fonction de l'énergie E . Quand $f^{N+1} = 0$ pour une énergie E_p , cela veut dire que E_p est l'énergie d'un état lié, de nombre quantique p , de la structure.

Pour fonctionner, la méthode des différences finies nécessite impérativement que la quantité Δz soit petite. Autrement dit, le potentiel doit être discrétisé en un grand nombre de couches, même pour décrire un simple puits quantique. En revanche, elle permet de traiter des formes complexes de potentiel comme des puits quantiques sous champ électrique ou pour traiter le problème de l'exciton en potentiel effectif. Elle

ne fait intervenir qu'une simple équation qui donne directement, par récurrence, la fonction d'onde dans toute la structure. De plus, il n'est pas nécessaire de donner une forme mathématique à la fonction enveloppe, tous les problèmes peuvent se traiter avec le même algorithme, ce qui en fait une technique particulièrement souple.

Exciton dans un puits quantique

Connaissant la fonction enveloppe et l'énergie de l'un des deux porteurs, par exemple le trou, on calcule le potentiel effectif moyen créé par l'attraction coulombienne de ce trou sur l'électron. En fait cela se justifie parfaitement par une manipulation mathématique simple qui consiste à établir un hamiltonien moyen pour l'électron. Pour déterminer l'énergie de liaison de l'exciton on applique le principe variationnel. Cette méthode a été développée au départ dans le but de traiter les hétéro-structures dans lesquelles l'un des deux porteurs est faiblement ou pas confiné, comme les puits quantiques de type II par exemple [Bel94]. Dans le cadre d'une approximation bidimensionnelle, avec séparation du mouvement planaire et suivant l'axe de croissance, la fonction d'essai est de la forme :

$$\Phi(\rho, z_e, z_h) = f_e(z_e) f_h(z_h) \phi_{ex}^{2D}(\rho), \quad (4.30)$$

où $f_h(z_h)$ est la fonction enveloppe du trou connue ayant pour valeur propre E_h , alors que $f_e(z_e)$ est inconnue. $\phi_{ex}^{2D}(\rho)$ est la fonction hydrogénoïde 2D normalisée, caractéristique de l'état 1s. Elle s'écrit, en fonction du paramètre variationnel λ , pseudo rayon de Bohr de l'exciton dans le plan du puits quantique :

$$\phi_{ex}^{2D}(\rho) = \frac{2}{\lambda\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\rho}{\lambda}}. \quad (4.31)$$

Nous traitons le cas où c'est le trou qui impose la forme de l'attraction coulombienne via sa densité de probabilité $f_h^2(z_h)$ pour obtenir le potentiel électrostatique selon l'axe z que va subir l'électron. Le problème se ramène alors à la résolution d'une simple équation différentielle à une dimension dans laquelle intervient un "potentiel effectif" pour l'électron :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2} \frac{d}{dz_e} \left(\frac{1}{m_e} \frac{d}{dz_e} \right) + V_{eff}^\lambda(z_e) \right) f(z_e) = E_{eff}^\lambda(z_e) f(z_e). \quad (4.32)$$

$V_{eff}^\lambda(z_e)$ est la somme de quatre termes :

$$V_{eff}^\lambda(z_e) = V_e(z_e) + E_h - \left\langle \phi_{ex}^{2D}(\rho) \left| \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\rho^2 \right| \phi_{ex}^{2D}(\rho) \right\rangle - \left\langle f_h(z_h) \phi_{ex}^{2D}(\rho) \left| \frac{e^2}{\epsilon\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right| f_h(z_h) \phi_{ex}^{2D}(\rho) \right\rangle. \quad (4.33)$$

Le premier est le potentiel de confinement de l'électron. Le deuxième est l'énergie de confinement du trou dans son puits de potentiel $V_h(z_h)$. Le troisième terme représente

l'énergie cinétique de l'exciton dans le mouvement relatif et correspond à un terme "centrifuge". Le quatrième terme, enfin, est l'interaction électrostatique entre l'électron et le trou moyennée sur toutes les positions z_h du trou et la distance électron-trou dans le plan des couches ρ et correspond à un terme centripète.

La résolution de l'équation est numérique, pour chaque valeur de λ on obtient l'énergie $E_{eff}^\lambda(z_e)$ et une fonction enveloppe $f_e^2(z_e)$ de l'électron confiné dans le potentiel $V_{eff}^\lambda(z_e)$. La procédure consiste à minimiser la quantité $\frac{\langle \Phi_\lambda | H | \Phi_\lambda \rangle}{\langle \Phi_\lambda | \Phi_\lambda \rangle}$ par rapport au paramètre λ . L'énergie de liaison de l'exciton est donnée simplement par

$$E_b^\lambda = E_h + E_e - E_{eff}^\lambda(z_e), \quad (4.34)$$

où E_e est l'énergie de confinement de l'électron dans le potentiel V_e .

La méthode du potentiel effectif consiste donc à déterminer la fonction enveloppe et le niveau d'énergie de l'un des deux porteurs dans son puits quantique, par exemple le trou, puis à calculer le niveau d'énergie et la fonction enveloppe de l'autre porteur, l'électron, dans le potentiel effectif que constitue le potentiel de confinement du puits quantique plus l'interaction coulombienne. A ce stade, il est possible d'utiliser la fonction enveloppe de l'électron pour calculer le potentiel effectif vu par le trou. On peut donc traiter le problème de manière autocohérente : à chaque itération, on détermine la fonction enveloppe de l'un des deux porteurs dans son potentiel effectif. Cette fonction est ensuite utilisée pour calculer le potentiel effectif du second porteur. Les fonctions d'ondes modifient le potentiel qui, lui même, agit sur les fonctions d'ondes, et ce jusqu'à convergence du calcul. La méthode est très puissante car elle ne se contente pas de maximiser l'interaction coulombienne entre les fonctions enveloppes rigides de l'électron et du trou correspondant au puits carré : ces fonctions-enveloppes sont modifiées "point par point", ce qui permet une amélioration notable de la précision.

Annexe B : Dispositifs expérimentaux

Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus par trois techniques de spectroscopies optiques que nous allons détailler dans cette annexe.

Les échantillons sont placés dans un cryostat à doigt froid permettant de couvrir une plage de température allant de 10 à 325 K. Quatre sources lumineuses ont été utilisées durant cette thèse. Leurs caractéristiques principales sont regroupées dans le tableau suivant.

	Energie (eV)	Durée d'impulsion	Taux de répétition	Puissance
Lampe Xénon	1,2 - 5,6	-	-	-
Laser He-Cd	3,8	-	continu	8 mW
Laser Ti-Sa 3ω	4,7	2 ps - 12 ps	82 MHz, 4 MHz-40 Hz	60 pJ
Laser OPO	3,5 - 4,1	4 ns	10 Hz	1,5 mJ

Selon les informations physiques recherchées nous avons utilisés trois types d'expériences : la réflectivité, la photoluminescence continue (PL) et résolue en temps (TRPL). Les phénomènes étudiés nécessitent l'utilisation d'une détection résolue en polarisation. Le signal émis est décomposé selon la polarisation voulue par un ensemble constitué d'une lame demi-onde disposée entre deux polariseurs fixes. Le taux de polarisation du montage a été mesuré à 98 % entre 3,3 et 3,8 eV.

Réflectivité

Les spectres de réflectivité présentent des « accidents » ou structures fines dues aux singularités de la fonction diélectrique aux énergies des transitions optiques intrinsèques du semiconducteur. Pour l'expérience de réflectivité l'excitation est réalisée à l'aide de la lampe xénon et se fait avec un angle proche de la normale par rapport à la surface de l'échantillon. La lumière réfléchié dans la direction perpendiculaire au plan des couches

est focalisée, après polarisation, à l'entrée d'un spectromètre imageur (iHR 550 Jobin Yvon) couplé à un capteur CCD refroidi à l'azote liquide (Symphony Jobin Yvon).

Photoluminescence continue

La photoluminescence est le phénomène correspondant à l'émission spontanée de lumière d'un matériau sous excitation optique. La source d'excitation est le laser He-Cd. La détection est identique à celle utilisée pour l'expérience de réflectivité.

Photoluminescence résolue en temps

Cette technique expérimentale permet l'obtention d'informations sur les énergies d'émission, comme la photoluminescence en continue, mais aussi des renseignements sur les temps de vie radiatif et non-radiatifs des excitons. Ces expériences permettent d'obtenir l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde et du temps. La résolution spatiale est obtenue après dispersion du signal de PL dans un spectromètre Chromex et la résolution temporelle par une caméra à balayage de fente Hamamatsu. Ici, l'excitation se fait à partir du laser titane saphir ou de l'oscillateur paramétrique optique (OPO) selon la durée de vie des phénomènes observés. Dans le cas de déclin très lents, un dispositif acousto-optique d'extraction d'impulsion permet d'ajuster la cadence de répétition du laser Ti-Sa entre 4 MHz et 40 Hz.

Annexe C : Récapitulatif des échantillons

Echantillons face C hétéro-épitaxiés

Les échantillons de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O face C ont été élaborés par épitaxie à jet moléculaires par Christian Morhain au CRHEA. Une couche tampon de ZnO d'un micromètre d'épaisseur est déposée sur un substrat de saphir. Suit une couche de 200 nm de (Zn,Mg)O, puis une ou plusieurs couches de ZnO formant le puits quantique. Le cas échéant, les puits sont séparés par une barrière de 200 nm. Enfin, la barrière supérieure de (Zn,Mg)O forme une couche de surface de 100 nm d'épaisseur. Deux concentrations en magnésium dans la barrière ont été étudiées, 16 et 22 %. La variation de composition a été évaluée comme étant de ± 2 %.

	Composition de la barrière (%)	Epaisseur du puits (nm)	Epaisseur du puits (nm)
Z315	22	7,1	-
Z316	22	5,2	2,6
Z317	22	9,2	1,6
Z324	16	7,1	2,6

Echantillons face m homo-épitaxiés

Les échantillons de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O face M ont été élaborés par épitaxie à jet moléculaires par Jean-Michel Chauveau au CRHEA. Leur structure est la suivante : un substrat de ZnO massif orienté selon la face M, une couche d'épaisseur nominale de 250 nm de (Zn,Mg)O, la couche de ZnO formant le puits quantique, et enfin une couche de (Zn,Mg)O d'épaisseur nominale de 50 nm. La composition en magnésium de la barrière est de 20 % ± 2 .

	ZMH860	ZMH853	ZMH863	ZMH851	ZMH861
Epaisseur du puits (nm)	1,1	1,7	2,3	3,6	6,2

Bibliographie

- [Ada85] S Adachi. *GaAs, AlAs, and Al(x)Ga(1-x)As material parameters for use in research and device applications*. J. Appl. Phys. **58**, 1–29 (1985).
- [And91] L Andreani, F Tassone, and F Bassani. *Radiative lifetime of free excitons in quantum wells*. Solid State Commun. **77**, 641–645 (1991).
- [AS07] M Al-Suleiman, A El-Shaer, A Bakin, H.H Wehmann, and A Waag. *Optical investigations and exciton localization in high quality ZnMgO–ZnO single quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **91**, 081911 (2007).
- [Ash00] A.B.M.A Ashrafi, A Ueta, A Avramescu, H Kumano, I Suemune, Y.W Ok, and T.Y Seong. *Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers*. Appl. Phys. Lett. **76**, 550 (2000).
- [Bad08] TJ Badcock, P Dawson, MJ Kappers, C McAleese, JL Hollander, CF Johnston, DV Rao, AM Sanchez, and CJ Humphreys. *Optical properties of GaN/AlGaN quantum wells grown on nonpolar substrates*. Appl. Phys. Lett. **93**, 101901 (2008).
- [Bas81] G Bastard. *Hydrogenic impurity states in a quantum well : A simple model*. Phys. Rev. B **24**, 4714 (1981).
- [Bas83] G Bastard, EE Mendez, LL Chang, and L Esaki. *Variational calculations on a quantum well in an electric field*. Phys. Rev. B **28**, 3241 (1983).
- [Bas84] G Bastard, C Delalande, MH Meynadier, PM Frijlink, and M Voos. *Low-temperature exciton trapping on interface defects in semiconductor quantum wells*. Phys. Rev. B **29**, 7042 (1984).
- [Bat62a] T Bateman. *Elastic moduli of single-crystal zinc oxide*. J. Appl. Phys. **33**, 3309 – 3312 (1962).
- [Bat62b] C Bates and W White. *New high-pressure polymorph of zinc oxide*. Science **137**, 993 (1962).
- [Bel94] A Bellabchara, P Lefebvre, P Christol, and H Mathieu. *Improved modeling of excitons in type-II semiconductor heterostructures by use of a three-dimensional variational function*. Phys. Rev. B **50**, 11840 (1994).

- [Bra20] WL Bragg. *The crystalline structure of zinc oxide*. Philos. Mag. 647–651 (1920).
- [Bre07] T Bretagnon, P Lefebvre, T Guillet, T Taliércio, B Gil, and C Morhain. *Barrier composition dependence of the internal electric field in ZnO/ZnMgO quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **90**, 201912 (2007).
- [Bun04] C Bundesmann, M Schubert, A Rahm, D Spemann, H Hochmuth, M Lorenz, and M Grundmann. *Infrared dielectric function and phonon modes of Mg-rich cubic Mg(x)Zn(1-x)O (x > 0.67) thin films on sapphire (0001)*. Appl. Phys. Lett. **85**, 905–907 (2004).
- [Cha07] J.M Chauveau, DA Buell, M Laugt, P Venegues, M Teisseire-Doninelli, S Berard-Bergery, C Deparis, B Lo, B Vinter, and C Morhain. *Growth of non-polar ZnO/(Zn, Mg) O quantum well structures on R-sapphire by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. J. Cryst. Growth **301**, 366–369 (2007).
- [Cha09] J Chang, SK Hong, K Matsumoto, H Tokunaga, A Tachibana, SW Lee, and MW Cho. *Growth of ZnO and GaN Films*. Oxide and nitride semiconductors **12**, (2009).
- [Cha10] J.M Chauveau, M Teisseire, H Kim-Chauveau, C Deparis, C Morhain, and B Vinter. *Benefits of homoepitaxy on the properties of nonpolar (Zn, Mg) O/ZnO quantum wells on a-plane ZnO substrates*. Appl. Phys. Lett. **97**, 081903 (2010).
- [Chi99] SF Chichibu, AC Abare, MP Mack, MS Minsky, T Deguchi, D Cohen, P Kozodoy, SB Fleischer, S Keller, and JS Speck. *Optical properties of InGaN quantum wells*. Mat. Sci. Eng. B **59**, 298–306 (1999).
- [Chi01] CH Chia, T Makino, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, K Tamura, and H Koinuma. *Well-width dependence of radiative and nonradiative recombination times in ZnO/MgZnO multiple quantum wells*. J. Appl. Phys. **90**, 3650 (2001).
- [Chi03] CH Chia, T Makino, K Tamura, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, and H Koinuma. *Confinement-enhanced biexciton binding energy in ZnO/ZnMgO multiple quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **82**, 1848 (2003).
- [Cho02] S Choopun, RD Vispute, W Yang, RP Sharma, T Venkatesan, and H Shen. *Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase MgZnO alloy films*. Appl. Phys. Lett. **80**, 1529 (2002).
- [Cit92] D Citrin. *Homogeneous-linewidth effects on radiative lifetimes of excitons in quantum wells*. Solid State Commun. **84**, 281 – 284 (1992).
- [Cit93] DS Citrin. *Radiative lifetimes of excitons in quantum wells : Localization and phase-coherence effects*. Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).

- [Cob10] M Cobet, C Cobet, M.R Wagner, N Esser, C Thomsen, and A Hoffmann. *Polariton effects in the dielectric function of ZnO excitons obtained by ellipsometry*. Appl. Phys. Lett. **96**, 031904 (2010).
- [Cor94] A Dal Corso, M Posternak, R Resta, and A Baldereschi. *Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO*. Phys. Rev. B **50**, 10715 (1994).
- [Cor10] P Corfdir, P Lefebvre, L Balet, S Sonderegger, A Dussaigne, T Zhu, D Martin, J.D Ganière, N Grandjean, and B Deveaud-Plédran. *Exciton recombination dynamics in a-plane (Al, Ga) N/GaN quantum wells probed by picosecond photo and cathodoluminescence*. J. Appl. Phys. **107**, 043524 (2010).
- [Dal71] R Dalven. *Electron-Optical-Polaron Coupling Constant in PbS, PbSe, and PbTe*. Phys. Rev. B **3**, 1953 (1971).
- [Dav06] J.A Davis, L Van Dao, X Wen, P Hannaford, V.A Coleman, H.H Tan, C Jagadish, K Koike, S Sasa, and M Inoue. *Observation of coherent biexcitons in ZnO/ ZnMgO multiple quantum wells at room temperature*. Appl. Phys. Lett. **89**, 182109 (2006).
- [Del85] C Delalande, MH Meynadier, and M Voos. *Effect of temperature on exciton trapping on interface defects in GaAs quantum wells*. Phys. Rev. B **31**, 2497–2498 (1985).
- [Des98] S Desgreniers. *High-density phases of ZnO : Structural and compressive parameters*. Phys. Rev. B **58**, 14102 (1998).
- [Die62] RE Dietz, DG Thomas, and JJ Hopfield. *"Mirror" Absorption and Fluorescence in ZnTe*. Phys. Rev. Lett **8**, 391–393 (1962).
- [Din71] R Dingle, DD Sell, SE Stokowski, and M Ilegems. *Absorption, reflectance, and luminescence of GaN epitaxial layers*. Phys. Rev. B **4**, 1211 (1971).
- [Din74] R Dingle, W Wiegmann, and CH Henry. *Quantum States of Confined Carriers in Very Thin Al(x)Ga(1-x)As - GaAs - Al(x)Ga(1-x)As Heterostructures*. Phys. Rev. Lett **33**, 827–830 (1974).
- [Fel87] J Feldmann, G Peter, EO Göbel, P Dawson, K Moore, C Foxon, and RJ Elliott. *Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells*. Phys. Rev. Lett **59**, 2337–2340 (1987).
- [Fow62] W.B Fowler and DL Dexter. *Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids*. Phys. Rev. **128**, 2154 (1962).
- [Fra58] W Franz. *Einfluss eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante*. Zeitschrift Naturforschung A **13**, 484–489 (1958).
- [Frö50] H Fröhlich. *Properties of slow electrons in polar materials*. Philos. Mag. **41**, 221 (1950).

- [Frö54] H Fröhlich. *Electrons in lattice fields*. Adv. Phys. **3**, 323–361 (1954).
- [Fu88] Q Fu, D Lee, A Mysyrowicz, AV Nurmikko, RL Gunshor, and LA Kolodziejwski. *Excitonic molecules in ZnSe quantum wells*. Phys. Rev. B **37**, 8791–8794 (1988).
- [Gil01a] B Gil. *Oscillator strengths of A, B, and C excitons in ZnO films*. Phys. Rev. B **64**, 201310 (2001).
- [Gil01b] Bernard Gil, A Lusson, V Sallet, SA Said-Hassani, R Triboulet, and P Bigenwald. *Strain-Fields Effects and Reversal of the Nature of the Fundamental Valence Band of ZnO Epilayers*. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1089–1092 (2001).
- [Gui11a] T Guillet, C Brimont, P Valvin, B Gil, T Bretagnon, F Médard, M Mihailovic, J Zúñiga-Pérez, M Leroux, and F Semond. *Laser emission with excitonic gain in a ZnO planar microcavity*. Appl. Phys. Lett. **98**, 211105 (2011).
- [Gui11b] T Guillet, C Brimont, P Valvin, B Gil, T Bretagnon, F Médard, M Mihailovic, J Zúñiga-Pérez, M Leroux, F Semond, and S Bouchoule. *Laser emission with excitonic gain in a ZnO planar microcavity*. Appl. Phys. Lett. **98**, 211105 (2011).
- [Gur91] M Gurioli, A Vinattieri, M Colocci, C Deparis, J Massies, G Neu, A Bosacchi, and S Franchi. *Temperature dependence of the radiative and nonradiative recombination time in GaAs/Al(x) Ga(1-x) As quantum-well structures*. Phys. Rev. B **44**, 3115 (1991).
- [Hal09] CR Hall, L Dao, K Koike, S Sasa, HH Tan, M Inoue, M Yano, P Hannaford, C Jagadish, and JA Davis. *Recombination dynamics and screening of the internal electric field in ZnO/Zn(x) Mg(1-x) O multiple quantum wells*. Phys. Rev. B **80**, 235316 (2009).
- [Han88] E Hanamura. *Rapid radiative decay and enhanced optical nonlinearity of excitons in a quantum well*. Phys. Rev. B **38**, 1228 (1988).
- [Hay60] JR Haynes. *Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon*. Phys. Rev. Lett **4**, 361–363 (1960).
- [Haz03] K Hazu, T Sota, K Suzuki, S Adachi, SF Chichibu, G Cantwell, DB Eason, DC Reynolds, and CW Litton. *Strong biexcitonic effects and exciton-exciton correlations in ZnO*. Phys. Rev. B **68**, 033205 (2003).
- [Hof97] A Hoffmann. *Dynamics of excited states in GaN*. Mat. Sci. Eng. B **43**, 185–191 (1997).
- [Hop58] JJ Hopfield. *Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals*. Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
- [Hop60] J Hopfield. *Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals*. J. Phys. Chem. Solids. **15**, 97–107 (1960).

- [Hüm73] K Hümmer. *Interband magnetoreflexion of ZnO*. Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 249–260 (1973).
- [Ivc92] EL Ivchenko, AV Kavokin, VP Kochereshko, GR Posina, IN Uraltsev, DR Yakovlev, RN Bicknell-Tassius, A Waag, and G Landwehr. *Exciton oscillator strength in magnetic-field-induced spin superlattices CdTe/(Cd, Mn) Te*. Phys. Rev. B **46**, 7713 (1992).
- [Iwa00] K Iwata, P Fons, S Niki, A Yamada, K Matsubara, K Nakahara, and H Takasu. *Improvement of Electrical Properties in ZnO Thin Films Grown by Radical Source (RS)MBE*. Phys. Stat. Sol. (a) **180**, 287–292 (2000).
- [Jr73] AS Barker Jr and M Ilegems. *Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN*. Phys. Rev. B **7**, 743 (1973).
- [Kal02] S Kalliakos, XB Zhang, T Taliercio, P Lefebvre, Bernard Gil, N Grandjean, B Damilano, and J Massies. *Large size dependence of exciton-longitudinal-optical-phonon coupling in nitride-based quantum wells and quantum boxes*. Appl. Phys. Lett. **80**, 428 (2002).
- [Kat03] H Kato, M Sano, K Miyamoto, and T Yao. *Effect of O/Zn flux ratio on crystalline quality of ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 2241 (2003).
- [Kel58] L Keldysh. *Behavior of non-metallic crystals in strong electric fields*. Soviet Physics JETP **6**, 763–770 (1958).
- [Kim94] JC Kim, DR Wake, and JP Wolfe. *Thermodynamics of biexcitons in a GaAs quantum well*. Phys. Rev. B **50**, 15099 (1994).
- [Kle83] DA Kleinman. *Binding energy of biexcitons and bound excitons in quantum wells*. Phys. Rev. B **28**, 871 (1983).
- [Ko10] TS Ko, TC Lu, LF Zhuo, WL Wang, MH Liang, HC Kuo, SC Wang, L Chang, and DY Lin. *Optical characteristics of a-plane ZnO/ZnMgO multiple quantum wells grown by pulsed laser deposition*. J. Appl. Phys. **108**, 073504 (2010).
- [Kob80] I Kobiakov. *Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures*. Solid State Commun. **35**, 305–310 (1980).
- [Koi05] K Koike, K Hama, I Nakashima, G Takada, K Ogata, S Sasa, M Inoue, and M Yano. *Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (1 1 1)-oriented Si substrate toward UV-detector applications*. J. Cryst. Growth **278**, 288–292 (2005).
- [Kot88] E.S Koteles and JY Chi. *Experimental exciton binding energies in GaAs/Al(x) Ga(1-x) As quantum wells as a function of well width*. Phys. Rev. B **37**, 6332 (1988).

- [Kov96] D Kovalev, B Averboukh, D Volm, BK Meyer, H Amano, and I Akasaki. *Free exciton emission in GaN*. Phys. Rev. B **54**, 2518 (1996).
- [Lag81] J Lagois. *Depth-dependent eigenenergies and damping of excitonic polaritons near a semiconductor surface*. Phys. Rev. B **23**, 5511 (1981).
- [Lam02] W.R.L Lambrecht, A.V Rodina, S Limpijumnong, B Segall, and B.K Meyer. *Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO*. Phys. Rev. B **65**, 075207 (2002).
- [Lan10] T Langer, H Jönen, D Fuhrmann, U Rossow, and A Hangleiter. *Recombination of free excitons in polar and nonpolar nitride quantum wells*. JPCS **210**, 012056 (2010).
- [Lef98] P Lefebvre, J Allegre, B Gil, A Kavokine, H Mathieu, W Kim, A Salvador, A Botchkarev, and H Morkoç. *Recombination dynamics of free and localized excitons in GaN/Ga(0.93) Al(0.07) N quantum wells*. Phys. Rev. B **57**, 9447–9450 (1998).
- [Ler98] M Leroux, N Grandjean, M Laügt, J Massies, B Gil, P Lefebvre, and P Bigenwald. *Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al, Ga) N/GaN quantum wells*. Phys. Rev. B **58**, 13371–13374 (1998).
- [Lev65] J.D Levine. *Nodal hydrogenic wave functions of donors on semiconductor surfaces*. Phys. Rev. **140**, A586 (1965).
- [Lia68] WY Liang and AD Yoffe. *Transmission spectra of ZnO single crystals*. Phys. Rev. Lett **20**, 59–62 (1968).
- [Liu88] X Liu, A Petrou, BD McCombe, J Ralston, and G Wicks. *Photoluminescence study of confined donors in GaAs/Al(x) Ga(1-x) As quantum wells*. Phys. Rev. B **38**, 8522 (1988).
- [Mah00] G Mahan. *Many-particle physics*. Many-particle physics (2000).
- [Mak00a] T Makino, CH Chia, N.T Tuan, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, K Tamura, and H Koinuma. *Radiative and nonradiative recombination processes in lattice-matched (Cd, Zn) O/(Mg, Zn) O multiquantum wells*. Appl. Phys. Lett. **77**, 1632 (2000).
- [Mak00b] T Makino, CH Chia, N.T Tuan, HD Sun, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, K Tamura, and H Koinuma. *Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg, Zn) O multiple quantum wells on lattice-matched substrates*. Appl. Phys. Lett. **77**, 975 (2000).
- [Mak01a] T Makino, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, R Shiroki, K Tamura, T Yasuda, and H Koinuma. *Band gap engineering based on MgZnO and CdZnO ternary alloy films*. Appl. Phys. Lett. **78**, 1237 (2001).

- [Mak01b] T Makino, NT Tuan, HD Sun, CH Chia, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, K Tamura, T Suemoto, and H Akiyama. *Temperature dependence of near ultraviolet photoluminescence in ZnO/(Mg, Zn) O multiple quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **78**, 1979 (2001).
- [Mak02] T Makino, K Tamura, CH Chia, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, and H Koinuma. *Size dependence of exciton–longitudinal-optical-phonon coupling in ZnO/Mg(0.27) Zn(0.73) O quantum wells*. Phys. Rev. B **66**, 233305 (2002).
- [Mak04] T Makino, A Ohtomo, CH Chia, Y Segawa, H Koinuma, and M Kawasaki. *Internal electric field effect on luminescence properties of ZnO/(Mg, Zn) O quantum wells*. Physica E **21**, 671–675 (2004).
- [Mak05] T Makino, Y Segawa, and M Kawasaki. *Analytical study on exciton–longitudinal-optical-phonon coupling and comparison with experiment for ZnO quantum wells*. J. Appl. Phys. **97**, 106111 (2005).
- [Mak08] T Makino, Y Segawa, A Tsukazaki, A Ohtomo, and M Kawasaki. *Photoexcitation screening of the built-in electric field in ZnO single quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **93**, 121907 (2008).
- [Mas89] J Massies, C Deparis, C Neri, and G Neu. *Smooth, pseudosmooth, and rough GaAs/Al_xGa_{1-x}As interfaces : Effect of substrate misorientation*. Appl. Phys. Lett. **55**, 2605 (1989).
- [Mer98] D Merbach, E Schöll, W Ebeling, P Michler, and J Gutowski. *Electric-field-dependent absorption of ZnSe-based quantum wells : The transition from two-dimensional to three-dimensional behavior*. Phys. Rev. B **58**, 10709 (1998).
- [Mey04] BK Meyer, H Alves, DM Hofmann, W Kriegseis, D Forster, F Bertram, J Christen, A Hoffmann, M Straßburg, and M Dworzak. *Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO*. Phys. Stat. Sol. (b) **241**, 231–260 (2004).
- [Mey07] BK Meyer, J Sann, S Lautenschläger, MR Wagner, and A Hoffmann. *Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO*. Phys. Rev. B **76**, 184120 (2007).
- [Mil84] DAB Miller, DS Chemla, TC Damen, AC Gossard, W Wiegmann, TH Wood, and CA Burrus. *Band-edge electroabsorption in quantum well structures : The quantum-confined Stark effect*. Phys. Rev. Lett **53**, 2173–2176 (1984).
- [Mil85] DAB Miller, DS Chemla, TC Damen, AC Gossard, W Wiegmann, TH Wood, and CA Burrus. *Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures*. Phys. Rev. B **32**, 1043 (1985).

- [Mil86] DAB Miller, DS Chemla, and S Schmitt-Rink. *Relation between electroabsorption in bulk semiconductors and in quantum wells : The quantum-confined Franz-Keldysh effect*. Phys. Rev. B **33**, 6976 (1986).
- [Min85] T Minami, H Sato, H Nanto, and S Takata. *Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering*. Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L781–L784 (1985).
- [Mis06] P Misra, TK Sharma, S Porwal, and LM Kukreja. *Room temperature photoluminescence from ZnO quantum wells grown on (0001) sapphire using buffer assisted pulsed laser deposition*. Appl. Phys. Lett. **89**, 161912 (2006).
- [Mol43] E Mollwo. Reichsber. Physik **1**, 1 (1943).
- [Moo89] KJ Moore, G Duggan, P Dawson, CT Foxon, NJ Pulsford, and RJ Nicholas. *Oscillatory behavior in the photoluminescence excitation and photoconductivity spectra of GaAs-AlAs superlattices*. Phys. Rev. B **39**, 1219 (1989).
- [Moo93] K.J Moore, P Boring, B Gil, and K Woodbridge. *Observation of many-body effects and band-gap renormalization in low-dimensional systems with built-in piezoelectric fields*. Phys. Rev. B **48**, 18010 (1993).
- [Mor01] A Morel, P Lefebvre, T Taliercio, M Gallart, B Gil, and H Mathieu. *Donor binding energies in group III-nitride-based quantum wells : influence of internal electric fields*. Mat. Sci. Eng. B **82**, 221–223 (2001).
- [Mor05a] C Morhain, T Bretagnon, P Lefebvre, X Tang, P Valvin, T Guillet, B Gil, T Taliercio, M Teisseire-Doninelli, and B Vinter. *Internal electric field in wurtzite ZnO/Zn(0.78)Mg(0.22)O quantum wells*. Phys. Rev. B **72**, 241305 (2005).
- [Mor05b] C Morhain, X Tang, M Teisseire-Doninelli, B Lo, M Laügt, J.M Chauveau, B Vinter, O Tottereau, P Vennéguès, and C Deparis. *Structural and electronic properties of ZnMgO/ZnO quantum wells*. Superlattice. Microst. **38**, 455–463 (2005).
- [Mor09] H Morkoç. *Zinc oxide : fundamentals, materials and device technology*. Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology (2009).
- [Nat09] F Natali, Y Cordier, J Massies, S Vezian, B Damilano, and M Leroux. *Signature of monolayer and bilayer fluctuations in the width of (Al, Ga) N/GaN quantum wells*. Phys. Rev. B **79**, 035328 (2009).
- [Oht98] A Ohtomo, M Kawasaki, T Koida, K Masubuchi, H Koinuma, Y Sakurai, Y Yoshida, T Yasuda, and Y Segawa. *MgZnO as a II–VI widegap semiconductor alloy*. Appl. Phys. Lett. **72**, 2466 (1998).
- [Oht99] A Ohtomo, R Shiroki, I Ohkubo, H Koinuma, and M Kawasaki. *Thermal stability of supersaturated MgZnO alloy films and MgZnO/ZnO heterointerfaces*. Appl. Phys. Lett. **75**, 4088 (1999).

- [Par66] YS Park, CW Litton, TC Collins, and DC Reynolds. *Exciton spectrum of ZnO*. Phys. Rev. **143**, 512 (1966).
- [Par05] S.H Park and D Ahn. *Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO/ MgZnO quantum well lasers*. Appl. Phys. Lett. **87**, 253509 (2005).
- [Pel92] NT Pelekanos, J Ding, M Hagerott, AV Nurmikko, H Luo, N Samarth, and JK Furdyna. *Quasi-two-dimensional excitons in (Zn, Cd) Se/ZnSe quantum wells : Reduced exciton-LO-phonon coupling due to confinement effects*. Phys. Rev. B **45**, 6037–6042 (1992).
- [Per75] S Permogorov. *Hot excitons in semiconductors*. Phys. Stat. Sol. (b) **68**, 9–42 (1975).
- [Phi92] RT Phillips, DJ Lovering, GJ Denton, and GW Smith. *Biexciton creation and recombination in a GaAs quantum well*. Phys. Rev. B **45**, 4308 (1992).
- [Ree70] R Reeber. *Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296° K*. J. Appl. Phys. **41**, 5063 – 5066 (1970).
- [Ren02] F Renner, P Kiesel, GH Döhler, M Kneissl, CG Van de Walle, and NM Johnson. *Quantitative analysis of the polarization fields and absorption changes in InGaN/GaN quantum wells with electroabsorption spectroscopy*. Appl. Phys. Lett. **81**, 490 (2002).
- [Rey89] DC Reynolds, CE Leak, KK Bajaj, CE Stutz, RL Jones, KR Evans, PW Yu, and WM Theis. *Determination of the binding energy of excitons to neutral donors located at the center or edge of the well or at the center of the barrier in Al(x) Ga(1-x) As/GaAs multiple-quantum-well structures*. Phys. Rev. B **40**, 6210 (1989).
- [Rey99] DC Reynolds, DC Look, B Jogai, CW Litton, G Cantwell, and WC Harsch. *Valence-band ordering in ZnO*. Phys. Rev. B **60**, 2340–2344 (1999).
- [Ryu06] YR Ryu, TS Lee, JA Lubguban, AB Corman, HW White, JH Leem, MS Han, YS Park, CJ Youn, and WJ Kim. *Wide-band gap oxide alloy : BeZnO*. Appl. Phys. Lett. **88**, 052103 (2006).
- [Sad05] S Sadofev, S Blumstengel, J Cui, J Puls, S Rogaschewski, P Schäfer, Y.G Sadofyev, and F Henneberger. *Growth of high-quality ZnMgO epilayers and ZnO/ ZnMgO quantum well structures by radical-source molecular-beam epitaxy on sapphire*. Appl. Phys. Lett. **87**, 091903 (2005).
- [SC08] F Stokker-Cheregi, A Vinattieri, E Feltin, D Simeonov, J Levrat, J.F Carlin, R Butté, N Grandjean, and M Gurioli. *Impact of quantum confinement and quantum confined Stark effect on biexciton binding energy in GaN/ AlGaN quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **93**, 152105 (2008).

- [Sha98] W Shan, AJ Fischer, SJ Hwang, BD Little, RJ Hauenstein, XC Xie, JJ Song, DS Kim, B Goldenberg, and R Horning. *Intrinsic exciton transitions in GaN*. J. Appl. Phys. **83**, 455 (1998).
- [Su08] SC Su, YM Lu, ZZ Zhang, CX Shan, B Yao, BH Li, DZ Shen, JY Zhang, DX Zhao, and W. J Fan. *The optical properties of ZnO/ZnMgO single quantum well grown by P-MBE*. Appl. Surf. Sci. **254**, 7303–7305 (2008).
- [Sun00] HD Sun, T Makino, NT Tuan, Y Segawa, ZK Tang, GKL Wong, M Kawasaki, A Ohtomo, K Tamura, and H Koinuma. *Stimulated emission induced by exciton–exciton scattering in ZnO/ZnMgO multiquantum wells up to room temperature*. Appl. Phys. Lett. **77**, 4250 (2000).
- [Sun01] HD Sun, T Makino, Y Segawa, M Kawasaki, A Ohtomo, K Tamura, and H Koinuma. *Biexciton emission from ZnO/ZnMgO multiquantum wells*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3385 (2001).
- [Sun02] HD Sun, Takayuki Makino, Yusaburou Segawa, Masashi Kawasaki, Akira Ohtomo, K Tamura, and Hideomi Koinuma. *Enhancement of exciton binding energies in ZnO/ZnMgO multiquantum wells*. J. Appl. Phys. **91**, 1993 (2002).
- [Sun08] J W Sun and B. P Zhang. *Well-width dependence of exciton–longitudinal-optical-phonon coupling in MgZnO/ZnO single quantum wells*. Nanotechnology **19**, 485401 (2008).
- [Syr04] NN Syrbu, IM Tiginyanu, VV Zalamai, VV Ursaki, and EV Rusu. *Exciton polariton spectra and carrier effective masses in ZnO single crystals*. Physica B **353**, 111–115 (2004).
- [Tai11] D Tainoff, M Al-Khalfioui, C Deparis, B Vinter, M Teisseire, C Morhain, and J M Chauveau. *Residual and nitrogen doping of homoepitaxial nonpolar m-plane ZnO films grown by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **98**, 131915 (2011).
- [Tei05] H Teisseyre, C Skierbiszewski, B Lucznik, G Kamler, A Feduniewicz, M Siekacz, T Suski, P Perlin, I Grzegory, and S Porowski. *Free and bound excitons in GaN/AlGaN homoepitaxial quantum wells grown on bulk GaN substrate along the nonpolar (11-20) direction*. Appl. Phys. Lett. **86**, 162112 (2005).
- [Tho60] DG Thomas. *The exciton spectrum of zinc oxide*. J. Phys. Chem. Solids. **15**, 86–96 (1960).
- [Var67] Y Varshni. *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. Physica **34**, 149 (1967).
- [Wil04] J Wilkinson, KB Ucer, and RT Williams. *Picosecond excitonic luminescence in ZnO and other wide-gap semiconductors*. Radiat. Meas. **38**, 501–505 (2004).

- [Yam95] Y Yamada, T Mishina, Y Masumoto, Y Kawakami, J Suda, S Fujita, and S Fujita. *Time-resolved nonlinear luminescence of biexcitons in ZnSe-Zn(x)Mg(1-x)S(y)Se(1-y) single quantum wells*. Phys. Rev. B **52**, 2289–2292 (1995).
- [Yan11] Q Yan, P Rinke, M Winkelnkemper, A Qteish, D Bimberg, M Scheffler, and C.G Van de Walle. *Band parameters and strain effects in ZnO and group-III nitrides*. Semicond. Sci. Tech. **26**, 014037 (2011).
- [Yos97] H Yoshikawa and S Adachi. *Optical constants of ZnO*. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6237–6243 (1997).
- [Zha05] B. P Zhang, N. T Binh, K Wakatsuki, Y. C Liu, Yusaburo Segawa, and N Usami. *Growth of ZnO/MgZnO quantum wells on sapphire substrates and observation of the two-dimensional confinement effect*. Appl. Phys. Lett. **86**, 032105 (2005).
- [Zha07] B. P Zhang, B. L Liu, J. Z Yu, Q. M Wang, Y. C Liu, and Yusaburo Segawa. *Photoluminescence and built-in electric field in ZnO/Mg(0,1)Zn(0,9)O quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **90**, 132113 (2007).