



**HAL**  
open science

# Luminescence ultraviolette et dynamiques excitoniques dans l'oxyde de zinc massif et nano-structuré

Mathieu Dumergue

► **To cite this version:**

Mathieu Dumergue. Luminescence ultraviolette et dynamiques excitoniques dans l'oxyde de zinc massif et nano-structuré. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0032 . tel-01217161

**HAL Id: tel-01217161**

**<https://theses.hal.science/tel-01217161>**

Submitted on 19 Oct 2015

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

Par Mathieu DUMERGUE

**Luminescence ultraviolette et dynamiques excitoniques dans  
l'oxyde de zinc massif et nano-structuré**

Sous la direction de Patrick MARTIN

Soutenue le 9 janvier 2015

**Membres du jury**

M. MASENELLI, Bruno	Professeur des universités, Institut des nanotechnologies de Lyon	Rapporteur
M. POUMELLE, Bertrand	Directeur de recherches, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay	Rapporteur
M. CANIONI, Lionel	Professeur des universités, Centre Lasers Intenses et Applications	Président
M. BELSKY, Andrei Mme. JUBERA, Véronique	Directeur de recherches, Institut Lumière Matière Maître de Conférences, Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux	

**Titre :** Luminescence ultraviolette et dynamiques excitoniques dans l'oxyde de zinc massif et nano-structuré

**Résumé :** Cette thèse présente les travaux effectués au CELIA sur la luminescence ultraviolette et les dynamiques excitoniques dans l'oxyde de zinc (ZnO) sous forme massive et nano-structurée. Les mesures ont été effectuées en conditions expérimentales contrôlées (température, fluence d'excitation), pour différentes énergies de photon exciteur. Nous avons mesuré les spectres d'émission sous excitation à un photon UV (4,66 eV), ainsi qu'à 3 photons IR (1,55 eV), et proposé un schéma séquentiel de formation des excitons (avec simulations), en particulier pour les excitons DX. Nous avons obtenu une durée de vie nanoseconde de DX dans les deux cas, en désaccord avec la majorité des études publiées dans la littérature. La dynamique de relaxation des excitons liés DX et libres FX est contrôlée par la capture de FX par un défaut donneur et le dé-piégeage thermique de DX. Sous excitation VUV (20-50 eV), les effets de surface et de forte densité locale d'excitations accélèrent fortement la relaxation des excitons. Sous excitation X ( $\approx 1$  keV), les conditions favorables à la formation de DX semblent proches sous excitation à 1,55 et à 950 eV. La présence de la bande de cœur 2p du zinc influe sur la dynamique de relaxation des excitons par la multiplication des zones de forte densité d'excitations et la modification de la distribution d'excitations primaires. Nous avons aussi effectué des mesures sur des nano-particules. Les effets de surface importants induits par la taille réduite de celles-ci entraînent une forte accélération des déclins, masquant les processus de relaxation intrinsèques des excitons pour toutes les énergies de photon.

**Mots clés :** Oxyde de zinc (ZnO), luminescence, excitons, Nano-particules, exciton lié DX,

---

**Title :** Ultraviolet luminescence and exciton dynamics in massive and nano-structured zinc oxide

**Abstract :** This thesis presents the work carried out at CELIA about ultraviolet luminescence and exciton dynamics in massive and nano-structured zinc oxide (ZnO). Measurements were carried out under controlled experimental conditions (temperature, excitation fluence), according to different excitation photon energies. We measured emission spectra under UV photon excitation (4.66 eV), and 3 IR photons (1.55 eV), and suggested a sequential exciton formation mechanism (with simulations), especially for DX excitons. We found a nanosecond lifetime for DX in both cases, in disagreement with most of the studies published in the literature. Relaxation dynamics of free and bound excitons are linked by the FX trapping process on donor defect and the DX thermal de-trapping. Under VUV excitation (20-50 eV), surface effects and strong local excitation density greatly accelerate the relaxation of excitons. Under X excitation ( $\approx 1$  keV), good conditions for the formation of DX seems to be close under excitation at 1.55 and 950 eV. The presence of core 2p band of zinc modifies the relaxation dynamics of excitons by the multiplication of local high density excitations zones and the change of the elementary excitations distribution. We have also conducted measurements on nano-particles. The significant surface effects induced by the small size of these system lead to a sharp acceleration of kinetics, masking the intrinsic exciton relaxation process.

**Keywords :** Zinc oxide (ZnO), luminescence, excitons, Nano-particles, Bound exciton DX,



**Centre Lasers Intenses et Applications – UMR 5107**  
43 Rue Pierre Noailles, 33405 Talence Cedex





# REMERCIEMENTS

---

Ces trois années passées au CELIA durant cette thèse m'ont permis de faire de nombreuses rencontres, et aussi de « grandir », tant du point de vue professionnel que du point de vue humain. Pour cela, je tiens à remercier l'ensemble du laboratoire, mais aussi l'ensemble des personnes que j'ai rencontrées en conférence ou ailleurs.

J'aimerais remercier pour commencer mon directeur de thèse, Patrick Martin, pour m'avoir accueilli en thèse, et pour les très nombreux conseils qu'il m'a prodigués durant ces trois années. Merci aussi pour ta patience, notamment lors de la rédaction de ce manuscrit. Ce fut un plaisir de travailler avec toi sur ce sujet.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail de thèse. J'aimerais remercier tout particulièrement mes deux rapporteurs, MM. Bruno Masenelli et Bertrand Poumellec, pour avoir accepté de lire ce manuscrit en un temps record. Je remercie aussi spécialement M. Andrei Belsky, pour avoir accepté de faire partie de mon jury, malgré des soucis de santé. Je le remercie aussi pour les discussions que nous avons eues sur la luminescence de ZnO lors des manipulations en collaboration, par exemple à SOLEIL.

Je remercie l'ensemble du groupe harmoniques et applications pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont offert. C'est aussi grâce à eux si je me levais le matin avec l'envie de venir travailler au laboratoire. Merci à Éric Constant pour son calme inébranlable, et ses explications concises et surtout très claires sur une physique qui ne l'est pas forcément. Merci à Éric Mével pour les discussions autour d'une tasse de café, que ce soit pour parler de physique, d'enseignement, ou de tout autre sujet possible et imaginable. Merci à Yann Mairesse pour sa bonne humeur, et son efficacité lorsqu'il s'agit de manipulations, même si celles-ci sont parfois récalcitrantes. Merci au « groupe théorie » : Fabrice Catoire, Baptiste Fabre, Hervé Jouin et Bernard Pons, pour tout, que ce soit pour les discussions sur la physique, mais aussi « informelles ».

Je remercie l'ensemble des doctorants et post-docs qui ont été au labo pendant ces trois années. Tout d'abord, merci à Lorenzo Giuffrida et Marie-Christine Nadeau, qui ont effectué des manipulations en Aurore 3. Merci pour votre patience, cela a été un vrai plaisir de travailler à vos côtés. Plusieurs doctorants se sont installés dans mon bureau pour la « phase terminale » de la thèse. Moi aussi maintenant je fais partie du club des docteurs ! Merci Ondřej pour ta bonne humeur et tes très nombreuses blagues (notamment celles de l'ours, une spécialité tchèque), et pour ta maîtrise des jeux de mots (comme pour un café que je ne nommerais pas...). Merci Charles d'avoir accepté de me supporter alors que je n'étais qu'un jeune thésard innocent de deuxième année. Merci aussi à vous deux pour les sessions bière, avec de nombreuses anecdotes, ou blagues pas toujours très fines. Merci Hartmut pour ta bonne humeur, made in Germany, et pour ton accent inimitable quand tu parles français. Merci aussi

---

pour tes soirées animées, que ce soit autour d'un barbecue ou du baby-foot. Merci Antoine qui, bien que futur patron, a accepté de partager son bureau avec un petit thésard. Tu vas tout déchirer !

J'aimerais remercier en particulier Amélie, qui est plus qu'une doctorante, mais aussi et surtout une amie depuis avant la thèse. Merci à toi pour les discussions sur la physique, mais aussi pour les petites phrases de soutien lors des phases de « moins bien », que ce soit à cause du boulot qui n'avance pas, ou tout simplement à cause de la fatigue. Merci aussi pour les sorties resto lors de la phase de rédaction du manuscrit, qui font un bien fou au moral. Tu vas tout déchirer en post-doc, j'en suis sûr !

Merci à tous les doctorants du labo : Arnaud, comme exemple du thésard bien équilibré (pas comme certains dont le prénom commence par P) ; Barthélémy, pour avoir été un touriste en short, T-shirt, claquettes dans le labo en plein hiver ; Basil, parce que tu es un « rebelle » ; Dario, pour nous avoir montré ce qu'est la classe à l'italienne ; François, pour nous avoir montré comment ronfler les yeux ouverts ; Mokrane (à prononcer à l'américaine bien sûr), pour nous avoir vendu du rêve à tous ; Pierre, parce que tu es seul et l'unique (encore heureux diront les mauvaises langues). Je m'excuse auprès des autres doctorants du labo, mais sachez que ce fut un vrai plaisir de partager ne serait-ce qu'un café, une bière, une discussion avec vous.

Je remercie l'ensemble de l'équipe laser ayant fait fonctionner le laser Aurore : Dominique Descamps, Stéphane Petit, Capucine Médina, Rodrigue Bouillaud. Sans eux, cela aurait été encore bien plus compliqué d'en arriver là ! Merci aussi à Dominique et Stéphane pour les discussions (scientifiques ou non) que nous avons eues.

Merci à Fabien et Claude, pour les mots fléchés post-repas de midi, de vrais moments de culture sur la langue française. Merci JC, pour tout et bien plus encore. Tu m'as appris beaucoup de choses, que ce soit en cours, en stage, ou ensuite en tant que collègue. On n'aura pas eu le temps de faire une partie de golf, mais ce n'est que partie remise. J'oublie sans doute plein de gens, et je m'en excuse par avance. Merci à vous tous !

Pour finir, je tiens à remercier profondément les membres de ma famille, qui m'ont soutenu et supporté durant ces trois années. Je remercie mon père pour avoir accepté les contraintes de mon travail, et ce sans faillir. Je remercie mes frères, pour m'avoir aidé à déconnecter du boulot quand il le fallait. Je remercie aussi ma belle-sœur, pour son soutien, malgré la distance qui nous sépare. Si j'y suis arrivé, c'est aussi en grande partie grâce à eux.





# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>I</b>	<b>Processus de relaxation radiative dans les matériaux cristallins</b>	<b>7</b>
I.1	Notions de base sur l'arrangement cristallin . . . . .	7
I.1.1	Le réseau cristallin . . . . .	7
I.1.2	Structure électronique du cristal . . . . .	9
I.1.3	Structure cristalline et diagramme de bandes de ZnO . . . . .	12
I.2	Les excitations d'un cristal . . . . .	14
I.2.1	Création d'une paire électron-trou par interaction avec le champ laser . . . . .	15
I.2.2	Les phonons du cristal . . . . .	17
I.2.3	Les phonons . . . . .	17
I.2.4	Les phonons dans ZnO . . . . .	17
I.3	Interaction électron-trou – Notion d'exciton . . . . .	19
I.3.1	L'exciton de Wannier . . . . .	20
I.3.2	L'exciton libre dans ZnO . . . . .	21
I.4	Le cristal réel – Interaction exciton-cristal . . . . .	22
I.4.1	Modification du cristal parfait par la présence de défauts . . . . .	22
I.4.2	Interaction d'un exciton de Wannier avec le milieu environnant . . . . .	24
I.4.3	Luminescence excitonique à basse température dans ZnO . . . . .	24
I.4.4	Luminescence visible dans ZnO . . . . .	29
I.4.5	Synthèse de cristaux par voie hydrothermale . . . . .	30
I.5	Interaction entre un photon de grande énergie et le cristal – Relaxa- tion de la paire électron-trou . . . . .	31
I.5.1	La bande de valence et les bandes de cœur . . . . .	31
I.5.2	Processus de relaxation électronique précédant l'émission de lumière . . . . .	32
I.6	Dynamiques de relaxation et de recombinaison des excitations . . . . .	33
I.6.1	Ordre de grandeur de durée des processus de relaxation des excitations . . . . .	34
I.6.2	État de l'art sur les dynamiques de luminescence excitonique dans ZnO . . . . .	36
I.6.3	Modélisation des dynamiques de luminescence . . . . .	38
I.6.4	Modélisation de l'extinction de la luminescence . . . . .	43
I.7	Nanostructuration et effets de taille sur la relaxation des excitations . . . . .	44
I.7.1	Revue de différentes techniques de synthèse et résultats . . . . .	44
I.7.2	La synthèse de nano-particules de ZnO par LECBD . . . . .	45
I.8	Conclusion . . . . .	47

<b>II</b>	<b>Description des dispositifs expérimentaux utilisés pour sonder la luminescence</b>	<b>49</b>
II.1	La chaîne laser Aurore du CELIA . . . . .	49
II.2	Génération de troisième harmonique par effet non linéaire dans un cristal . . . . .	53
II.2.1	Génération de troisième harmonique par effet non-linéaire du troisième ordre . . . . .	53
II.2.2	Considérations expérimentales sur le triplage de fréquence par cumulation d'effets du seconde ordre . . . . .	55
II.2.3	Compensation de délai par l'anisotropie d'un cristal . . . . .	57
II.3	Génération de photons de 20 à 50 eV par génération d'harmoniques d'ordre élevé . . . . .	58
II.3.1	Description du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé par le biais d'un modèle semi-classique à trois étapes . . . . .	58
II.3.2	Dispositif expérimental pour la génération d'harmoniques . . . . .	61
II.4	Génération de photons dans la gamme X : le rayonnement synchrotron	64
II.4.1	Le rayonnement synchrotron . . . . .	65
II.4.2	Caractéristiques du rayonnement synchrotron . . . . .	67
II.4.3	Le synchrotron SOLEIL et la ligne Métrologie . . . . .	67
II.5	Dispositifs de mesure de la luminescence induite par excitation laser . . . . .	69
II.5.1	Mesure de spectres de luminescence – Caractéristiques techniques principales du spectromètre . . . . .	70
II.5.2	Principe de la mesure de cinétiques par le temps d'arrivée des photons . . . . .	71
II.5.3	Mesure de cinétiques de luminescence par effet non linéaire dans un cristal . . . . .	72
II.6	Conclusions . . . . .	78
<b>III</b>	<b>Étude de la luminescence excitonique dans l'oxyde de zinc</b>	<b>81</b>
III.1	Étude du spectre de luminescence excitonique d'un monocristal de ZnO	82
III.1.1	Spectre de luminescence du cristal à température ambiante . . . . .	82
III.1.2	Spectre de luminescence de l'exciton lié à 15 K . . . . .	84
III.2	Influence de la température sur les spectres d'émission de luminescence du monocristal . . . . .	85
III.2.1	Influence de la température du cristal sur le spectre d'émission excité par le faisceau UV . . . . .	86
III.2.2	Influence de la température de l'échantillon sur le spectre d'émission excité par le faisceau IR . . . . .	89
III.2.3	Premières conclusions sur les spectres d'émission excitonique du cristal . . . . .	100
III.3	Luminescence des nanoparticules synthétisées par LECBD . . . . .	101
III.3.1	Spectre de luminescence des excitons libres dans les NP à température ambiante . . . . .	101
III.3.2	Spectre de luminescence de l'exciton lié à 15 K dans les NP . . . . .	103
III.4	Influence de la température sur le spectre d'émission excitonique des NP . . . . .	104
III.4.1	Influence de la température de l'échantillon sur les spectres d'émission sous excitation UV . . . . .	104

III.4.2	Influence de la température de l'échantillon sur les spectres d'émission excités par le faisceau IR . . . . .	105
III.4.3	Un autre exemple de nano-particules, celles synthétisées par voie super-critique . . . . .	109
III.4.4	Premières conclusions sur les mesures effectuées sur les NP . . .	111
III.5	Influence de la densité d'excitation sur le spectre de de luminescence excitonique . . . . .	112
III.5.1	Effet de la fluence d'excitation sur le spectre d'émission du cristal . . . . .	113
III.5.2	Résumé des mesures effectuées sur le cristal en fonction de la fluence . . . . .	121
III.5.3	Effet de la fluence d'excitation sur le spectre d'émission des NP	122
III.5.4	Discussion sur l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation . . . . .	126
III.6	Conclusions du chapitre . . . . .	128
<b>IV</b>	<b>Dynamiques de luminescence de l'exciton dans l'oxyde de zinc</b>	<b>131</b>
IV.1	Dynamiques de luminescence excitoniques dans le cristal massif . . .	132
IV.1.1	Étude de la cinétique de luminescence excitonique du cristal à température ambiante . . . . .	133
IV.1.2	Étude de la dynamique de relaxation de l'exciton lié à basse température . . . . .	135
IV.1.3	Influence de la température sur les cinétiques de luminescence de l'exciton lié et de l'exciton libre . . . . .	137
IV.1.4	Modélisation du processus de piégeage de l'exciton libre sur un défaut . . . . .	142
IV.1.5	Conclusions sur les mesures de cinétiques de l'exciton libre et de l'exciton lié dans le cristal . . . . .	152
IV.1.6	Dynamique de relaxation des émissions situées dans la partie à basse énergie du spectre de luminescence . . . . .	153
IV.1.7	Conclusions sur les mesures de cinétiques dans le cristal . . . .	158
IV.2	Nanostructuration et dynamiques de luminescence . . . . .	159
IV.2.1	Confinement de l'exciton? . . . . .	159
IV.2.2	Les défauts dans les NP . . . . .	160
IV.3	Cinétiques de luminescence excitonique dans les NP . . . . .	160
IV.3.1	Dynamique de relaxation radiative de l'exciton libre FX à température ambiante . . . . .	161
IV.3.2	Dynamique de relaxation radiative des différentes émissions à basse température . . . . .	162
IV.3.3	Conclusions sur les mesures de cinétiques dans les NP . . . . .	164
IV.4	Dynamiques excitoniques sous haute densité d'excitation . . . . .	165
IV.4.1	Effets de l'augmentation de la densité d'excitation sur la durée de vie de l'exciton lié dans le cristal . . . . .	165
IV.4.2	Dynamiques ultra rapides résolues par mélange de fréquences	168
IV.4.3	Effets de l'augmentation de la densité d'excitation sur la durée de vie de l'exciton lié dans les NP . . . . .	170
IV.4.4	Dynamiques ultra rapides de l'exciton lié dans les NP résolues par mélange de fréquences . . . . .	171

IV.5 Conclusions . . . . .	172
<b>V Luminescence excitonique excitée par des photons de grande énergie (VUV et X) - Des similitudes inattendues avec l'excitation IR et UV</b>	<b>175</b>
V.1 Les états de cœur dans l'oxyde de zinc . . . . .	176
V.2 Luminescence excitée par des photons de 20 à 50 eV . . . . .	177
V.2.1 Spectre d'émission du cristal . . . . .	178
V.2.2 Spectre d'émission des NP . . . . .	182
V.3 Luminescence excitonique induite par un faisceau de photons autour de 1 keV . . . . .	185
V.3.1 Spectre de luminescence du cristal excité par les photons X . . . . .	185
V.3.2 Spectre de luminescence des NP excitées par le faisceau X . . . . .	188
V.3.3 Conclusions sur les mesures de spectres excitées par des photons X . . . . .	189
V.4 Dynamique de luminescence excitonique du cristal excité par des photons VUV et X . . . . .	189
V.4.1 Dynamiques excitoniques induites par des photons dans la gamme 20-50 eV . . . . .	190
V.4.2 Dynamiques excitoniques induites par des photons de 950 à 1100 eV . . . . .	192
V.5 Dynamique excitoniques dans les NP synthétisées par LECBD . . . . .	199
V.5.1 Dynamiques excitoniques induites par des photons dans la gamme 20-50 eV . . . . .	200
V.5.2 Dynamiques excitoniques induites par des photons de 950 à 1100 eV . . . . .	201
V.6 Conclusions . . . . .	203
<b>Conclusion générale</b>	<b>204</b>
<b>A Développement des conditions d'accord de phase pour la sommation de fréquences</b>	<b>213</b>
A.1 Rappel des conditions d'accord de phase . . . . .	213
A.2 Conditions d'accord de phase sur les vecteurs d'onde . . . . .	213
A.3 Détermination de l'angle d'accord de phase . . . . .	215
A.4 Application au cas de la luminescence de ZnO . . . . .	216
A.5 Considérations sur l'aspect impulsif des deux faisceaux . . . . .	216
<b>B Résolution des équations cinétiques pour un modèle de relaxation avec présence de processus non radiatifs</b>	<b>217</b>
B.1 Description des équations cinétiques . . . . .	217
B.2 Interaction des excitations avec une population d'extincteurs . . . . .	219
B.3 Interaction des excitations entre elles . . . . .	219
B.4 Prise en compte du profil de la distribution d'excitations . . . . .	220
<b>Bibliographie</b>	<b>223</b>





# INTRODUCTION

---

La physique des solides est un domaine vaste, allant de l'étude de la structure de la matière condensée (que ce soit les cristaux ou les verres), à l'interaction entre le solide et l'environnement. Cette interaction permet d'obtenir des informations à l'échelle microscopique sur l'organisation et les propriétés du milieu. Par exemple, l'utilisation de la diffraction des rayons X par les atomes constituant le solide permet de déterminer l'arrangement des atomes dans l'espace.

Néanmoins, le traitement théorique du problème solide est une tâche très ardue, du fait du nombre de constituants ( $10^{22}$  atomes par centimètre cube). De ce fait, des approximations sont nécessaires, mais nécessitent d'être validées par des mesures expérimentales.

Plusieurs observables sont à notre disposition pour l'étude du solide comme :

- La photoémission, qui consiste à étudier les électrons extraits du solide par interaction avec l'environnement. La mesure des spectres de photoémission permet de remonter à la structure électronique du solide,
- La luminescence, dernière étape de la relaxation des excitations dans le solide. La luminescence permet d'obtenir différentes informations suivant l'excitation utilisée (faisceau d'électrons, de photons, courant électrique), où le protocole expérimental (par exemple la thermoluminescence, qui consiste à exciter le solide à basse température, puis récolter les photons émis par le solide lorsque la température de celle-ci augmente).

Dans cette thèse, nous avons utilisé uniquement la luminescence, et plus précisément la photoluminescence<sup>1</sup>.

Cette thèse s'est concentrée sur la luminescence excitonique ultraviolette de ZnO. Dans la littérature, il existe un très grand nombre de publications sur ce matériau, que ce soit pour ses propriétés de luminescence, mais aussi concernant la synthèse de nano-matériaux de ZnO (nano-particules, nano-rubans, nano-piliers, nano-tétrapodes...). Ce matériau a connu un net regain d'intérêt de puis une quinzaine d'années. En effet, la luminescence excitonique de ZnO se situe dans le proche ultraviolet, aux alentours de 380 nm. Ces longueurs d'onde sont très utilisées dans les LED blanches, dont une des technologies consiste à utiliser une diode émettant dans l'UV, les photons excitent des fluorophores dont l'émission couvre le spectre visible. Ces longueurs d'onde sont aussi utilisées dans la technologie Blu-Ray, dont l'avènement a permis de grandement augmenter la capacité des disques. Pour ces longueurs d'onde, le matériau le plus utilisé est un mélange d'aluminium, de gallium et d'indium, onéreux à la production. Sur ce point, l'oxyde de zinc est une excellente alternative, car les constituants, le zinc et l'oxygène, sont facilement disponibles, et

---

1. Mesure de luminescence après excitation du solide par la lumière.

par conséquent peu chers. Le principal frein au développement de ZnO comme LED se résume en deux points :

- Le premier vient des méthodes de synthèse, qui ne permettait pas d’obtenir de bons cristaux pour ces applications. Les nouvelles techniques apparues ces dernières années ont permis de lever cette contrainte,
- Le deuxième point consiste en la fabrication de jonctions PN à base de ZnO. C’est un sujet de recherche très actif, car le dopage P dans ZnO est une tâche difficile, les dopants migrant naturellement hors du cristal.

De très nombreuses publications ont traité de la luminescence excitonique UV de ZnO, autant à propos des propriétés du spectre d’émission que de la dynamique de relaxation des états électroniques excités. Beaucoup de publications existent également sur la luminescence visible de ce solide faisant intervenir des défauts profonds dans le gap. Nous ne traiterons pas dans ce travail ce dernier aspect bien que, comme nous le monterons, le rôle de certains de ces défauts doivent vraisemblablement être pris en compte.

Depuis la première publication en 1960 [Haynes 60] sur l’existence d’un nouvel état de complexe électronique dans le silicium, il persiste depuis des années quelques controverses sur différents points, tant sur la nature des états émetteurs que sur les propriétés dynamiques excitoniques dans ZnO et plus généralement même dans la plupart des semi-conducteurs. Le but de ce travail est de tenter d’apporter quelques réponses aux multiples questions actuellement en suspens, en particulier en contrôlant au mieux quelques paramètres expérimentaux importants tels que l’énergie (la fluence) et le mode d’excitation, la température ou la dimension physique du système (macro-cristal ou nano-structure).

Les propriétés remarquables des excitons faiblement liés sur un défaut donneur ou accepteur d’électrons, déterminent grandement, dans certaines conditions, les propriétés d’évolution des états électroniques excités de ces semi-conducteurs. Leur formation à basse température pour ZnO fait toujours l’objet d’interrogations liées également au rôle primordial des défauts présents non intentionnellement dans le solide « nominale­ment pur ».

Le premier chapitre de cette thèse définit les notions utilisés dans le reste du manuscrit, et situe le contexte de l’étude. Nous partons d’une description succincte de l’arrangement cristallin, pour aboutir au concept central d’exciton, et plus particulièrement sur le modèle *d’exciton de Wannier*, présent dans les semi-conducteurs comme l’oxyde de zinc. Cet exciton étant libre de diffuser dans le cristal, il porte le nom *d’exciton libre* et est noté FX. En parallèle, il est fait un état de l’art des connaissances sur le spectre d’émission excitonique de l’oxyde de zinc, avec une revue des nombreux pics de luminescence observables à basse température issus de l’interaction entre l’exciton et le cristal, et notamment du piégeage de celui-ci par les impuretés présentes dans le cristal, formant un *exciton lié* noté DX. Un état de l’art sur la dynamique de luminescence des excitons dans ZnO est aussi effectué, mettant en évidence une forte disparité dans les résultats obtenus dans la littérature.

Le chapitre II présente ensuite les différents dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude. Il décrit en premier lieu la chaîne laser Aurore du CELIA fournissant les impulsions laser (durée 25 fs, cadence 1 kHz, longueur d’onde centrale 800 nm, énergie par impulsion 7 mJ) utilisées pour exciter les échantillons. L’utilisation d’effets non-linéaires dans des cristaux (BBO) ou dans un gaz (Argon) permet, du fait de l’énergie et la durée des impulsions, de générer de nouvelles longueurs d’onde

à partir de la longueur d'onde des impulsions laser dans la zone spectrale UV-VUV-XUV (jusqu'à 50 eV d'énergie de photon avec notre dispositif). Les expériences avec des photons d'énergie 1 keV ayant été menées au synchrotron SOLEIL, une section du chapitre est consacrée au fonctionnement d'une installation à rayonnement synchrotron. La détection des photons de luminescence est ensuite abordée, avec d'un côté le spectromètre utilisé pour l'acquisition des spectres de luminescence, et de l'autre côté le système de mesure de luminescence résolue en temps. Les mesures de cinétiques de luminescence ont été effectuées avec soit l'utilisation d'un détecteur rapide et d'un système « start-stop », soit l'utilisation, dans une moindre mesure et nous en monterons la raison, d'un processus non-linéaire venant échantillonner la luminescence à l'échelle sub-picoseconde avec l'impulsion laser. Toutes les mesures utilisent le même spectromètre, dont la résolution maximale de 1,8 meV permet la séparation des bandes d'émission provenant de la relaxation des excitons libres et des excitons liés dans ZnO. Il ne permet par contre pas de résoudre la structure fine de l'émission excitonique, issue du couplage de l'exciton avec les différents défauts.

Le chapitre III présente les spectres d'émission d'un cristal massif et de nanoparticules (NP) de ZnO, en fonction des différents paramètres expérimentaux disponibles. Dans ce chapitre, l'énergie des photons excitateurs est de quelques eV, l'excitation à un photon étant effectuée avec des photons de longueur d'onde 266 nm (4,66 eV), et l'excitation à trois photons avec des photons de longueur d'onde 800 nm (1,55 eV). La première partie traite des résultats obtenus en fonction du mode d'excitation (à un ou trois photons), sur le cristal massif ainsi que les NP. Ces mesures ont mises en évidence une grande différence dans le processus de relaxation radiative des excitons, menant à un décalage du spectre d'émission excitonique entre les deux modes d'excitation. L'influence de la température est étudiée, mettant en évidence deux groupes de bandes de luminescence dont le comportement est relié aux deux types d'excitons liés pouvant être présents dans le cristal, soit liés aux défauts donneurs d'électrons, soit liés aux défauts accepteurs d'électrons. Nos résultats indiquent qu'il est nécessaire de considérer un autre type de mécanisme plus complexe que celui d'une « simple » absorption à 3 photons dans le cas de l'excitation IR, ce qui aura également quelques conséquences sur les processus d'évolution à envisager suite à une excitation à un photon UV. La troisième partie du chapitre traite de l'influence de la fluence d'excitation sur les spectres d'émission, et l'évolution de l'intensité de luminescence avec le flux excitateur. Ces mesures mettent en lumière l'évolution superlinéaire de l'intensité de luminescence avec le flux excitateur, comme rapporté dans la littérature. Dans notre cas, nous nous sommes attardés sur les différences apparaissant entre les deux modes d'excitation UV et IR. Les variations de l'intensité de luminescence en fonction du flux incident révèlent que les différentes émissions ont une variation en puissance avec le flux. L'exposant est supérieur à 1 pour le cas de l'excitation UV, et supérieur à 3 dans le cas de l'excitation IR. Les spectres d'émission mesurés en fonction de la température nous ont conduit à envisager un mécanisme séquentiel différent de celui par absorption directe de 3 photons dans le cas IR. Des premières simulations effectuées à partir d'équations cinétiques nous ont permis, sous certaines hypothèses, d'obtenir une différence de comportement en fonction de la densité d'excitation entre les populations d'excitons libres FX et liés DX selon le mode d'excitation UV ou IR. La tendance obtenue va dans le sens des résultats obtenus.

Le chapitre IV traite des cinétiques de luminescence des excitons obtenues pour

les mêmes échantillons, en fonction des paramètres expérimentaux pertinents. Les mêmes énergies de photons que dans le chapitre III sont utilisées. Les études présentes dans la littérature mettent en évidence une durée de vie très courte de la luminescence excitonique à basse température. De ces mesures, il a été proposé un modèle de *Force d'Oscillateur Géante* [Rashba 62, Wilkinson 04]. Ce modèle suppose que la fonction d'onde de l'exciton lié est délocalisé sur un grand nombre de sites, ce qui entraîne une augmentation de sa force d'oscillateur (et une diminution de sa durée de vie), proportionnelle au nombre de sites recouverts. Les mesures que nous avons effectuées donnent des durées de vie de l'exciton lié qui sont de l'ordre de la nano-seconde, en désaccord avec les différents articles et le modèle de force d'oscillateur géante. Les mesures suivant le mode d'excitation mettent en évidence le fait que sous excitation à un photon UV, du fait du profil exponentiel de densité d'excitations créé (maximum en surface), la cinétique de luminescence des deux excitons subit une accélération aux premiers instants, à cause de la déstabilisation des excitons à proximité de la surface. Ces effets étant plus ténus sous excitation à 3 photons IR, grâce à un profil de densité d'excitations créé homogène en profondeur limitant la proportion d'excitons en interaction avec les états de surface, la cinétique de luminescence des excitons est globalement plus lente sous excitation IR. Les mesures de cinétiques en fonction de la température ont mises en évidence un « couplage » entre l'exciton libre FX et l'exciton lié DX, dû au processus de piégeage de FX sur le défaut donnant DX d'une part, et les effets thermiques permettant de « dépiéger » l'exciton d'autre part. Cela a pour conséquence entre autres que la durée de vie radiative de DX égale à celle de FX pour des températures supérieures à 70 K. Nous avons tenté de simuler le comportement dynamique des deux excitons FX et DX en ne prenant en compte dans un premier temps uniquement la possibilité de formation d'excitons FX et leur piégeage sur les défauts donneurs pour former DX. Les simulations effectuées montrent que le modèle est trop simplifié pour reproduire entièrement le comportement dynamique complet des deux excitons, appelant à une modélisation plus fine de la formation des porteurs de charge et de leur piégeage, en plus de la formation des excitons libres. Dans ces conditions, nous avons pu malgré tout déterminer une valeur raisonnable de la constante de piégeage de l'exciton sur le défaut, à partir de considérations physiques simples.

Le dernier chapitre, le chapitre V, traite des spectres d'émission ainsi que des cinétiques de luminescence des excitons, dans le cas où les photons excitateurs possèdent une grande énergie, de 20 eV à 1 keV. La première partie du chapitre traite des spectres d'émission des excitons, avec une séparation entre les résultats obtenus dans le cristal, et ceux obtenus dans les nano-particules. Lors de l'excitation avec des photons dans la gamme 20 – 50 eV, le signal de luminescence obtenu est bien plus faible que dans le cas où l'échantillon est excité par des photons de quelques eV d'énergie. Ce faible rendement de luminescence s'explique non seulement par le faible nombre de photons excitateurs par impulsion (de l'ordre de  $10^5$  -  $10^6$ ), mais aussi par la faible profondeur de pénétration du rayonnement VUV (de l'ordre de 20 nm), ce qui a pour conséquence que la majorité des paires électron-trou créées sont proches de la surface, et déstabilisées par celle-ci, réduisant leur durée de vie. Il est à noter aussi que, du fait de la formation d'excitations avec une plus grande énergie cinétique, des processus de formation d'excitations secondaires rapprochées peuvent avoir lieu, menant à une accélération supplémentaire de la cinétique de luminescence dans ces conditions. Sous excitation par des photons de 1 keV, la présence

d'une bande de cœur de ZnO (les états 2p du zinc à 1030 eV) permet également la création de trous profonds. Nous avons pu observer l'influence de la présence de ces états de cœur. L'excitation par des photons X en-dessous du seuil 2p du zinc à basse température pourra être de façon inattendue comparée à l'excitation par des photons IR de 1,55 eV. L'apparition d'une composante rapide dans les déclin d'amplitude plus importante dans le cas de l'excitation au-dessus du seuil 2p (1100 eV) est analysée en termes de densité d'excitations plus élevée dans des zones locales du solide.



---

# CHAPITRE I

---

## PROCESSUS DE RELAXATION RADIATIVE DANS LES MATÉRIAUX CRISTALLINS

---

Dans ce chapitre, nous introduisons les concepts nécessaires à la compréhension des résultats obtenus lors des expériences menées durant cette thèse. Nous décrirons brièvement la structure d'un cristal parfait sous forme d'un arrangement périodique d'atomes ou de molécules, et la conséquence de cet arrangement sur les états électroniques à l'équilibre. De cette description nous introduirons les différentes voies de relaxation des électrons excités par interaction avec une perturbation extérieure. Nous décrirons en particulier l'interaction entre le solide et la lumière. Nous décrirons ensuite la relaxation des électrons dans la bande de conduction, consécutive à l'absorption de photons d'énergie importante. Enfin, nous développerons quelques modèles simples de relaxation des excitations, suffisamment simples pour être résolus analytiquement. Ainsi, il est possible de les utiliser dans le traitement des courbes de déclin de luminescence avec une procédure d'ajustement des données expérimentales.

L'ensemble des concepts de base sera illustré par le cas de l'oxyde de zinc, qui est le sujet de cette thèse. Il servira pour chaque partie d'exemple, permettant de fixer les paramètres d'intérêt de cette étude.

### I.1 Notions de base sur l'arrangement cristallin

#### I.1.1 Le réseau cristallin

Un cristal est formé d'un grand nombre d'atomes ou de molécules. La différence principale entre un cristal et un verre, ou encore un liquide, est le fait que tous les atomes s'arrangent de manière à former un motif ordonné et périodique dans l'espace. Cet arrangement atomique périodique porte le nom de réseau de Bravais.

Le réseau de Bravais est défini par 2 paramètres :

- La maille primitive (ou maille de Wigner-Seitz), brique de base composant le cristal par des opérations de translation dans l'espace. Elle contient un atome, ou un motif pour les cristaux polyatomiques,
- La base de translation : les trois vecteurs de translation  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  du réseau de Bravais du cristal, desquels est formé le cristal à partir de la maille primitive.

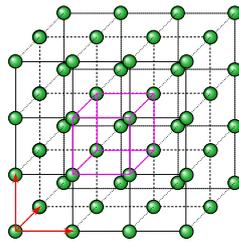


FIGURE I.1 – Exemple de réseau de Bravais. Les vecteurs rouges représentent les trois vecteurs de base du réseau, et le cube violet représente la maille primitive.

Il existe une autre définition de maille, la *maille conventionnelle*. Elle est en général différente de la maille primitive du réseau. La maille conventionnelle est le motif le plus petit avec la contrainte supplémentaire que les axes de la maille doivent être parallèles avec les axes de symétrie du cristal. Il est en général plus intuitif de déterminer la maille conventionnelle que la maille primitive.

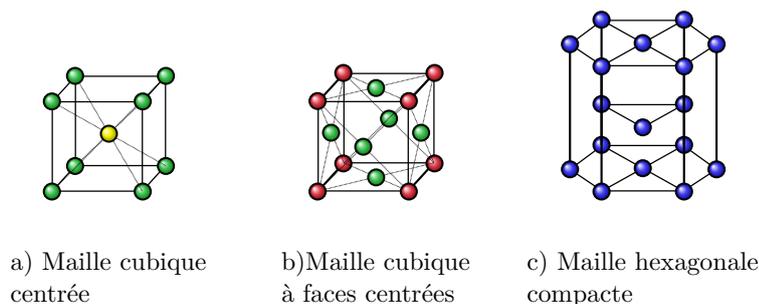


FIGURE I.2 – Exemples de mailles cristallines conventionnelles. Le site de couleur jaune dans l'exemple a) et de couleur verte dans l'exemple b) sont des sites supplémentaires par rapport à la maille cubique simple.

Le réseau de Bravais permet la définition d'un autre réseau : le réseau réciproque. Ce réseau est formé d'une base de trois vecteurs satisfaisant la relation  $e^{i\mathbf{x}\cdot\mathbf{x}} = 1$ . À partir de la base  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ , la base réciproque  $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C})$  est obtenue par les relations suivantes :

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V}; \quad \mathbf{B} = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{V}; \quad \mathbf{C} = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V}$$

où  $V$  est le volume défini par les trois vecteurs  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  dans l'espace direct (l'espace réel). Le réseau réciproque est d'une importance capitale dans l'étude d'un matériau cristallin. Dans les expériences de diffraction de rayons X par un cristal, la condition pour que le faisceau soit diffracté avec un angle donné suit la loi de Bragg-von Laue  $\frac{\lambda}{2d \sin \theta}$ . Il est possible de montrer que ces directions correspondent en fait aux vecteurs du réseau réciproque associé au cristal. À partir des expériences de diffraction, avec la compréhension des relations de passage entre réseaux réel et réciproque, il est ainsi possible de remonter à la structure du cristal.

Une autre application importante du réseau réciproque est la détermination des états électroniques du cristal. La définition des zones de Brillouin du cristal, que nous verrons dans la section I.1.2, se font dans l'espace réciproque. La première zone de Brillouin, dont la majorité des propriétés électroniques du cristal découlent, est définie dans l'espace réciproque. Dans la théorie des groupes de symétrie appliquée à la structure du cristal, il est possible de montrer que le groupe de symétrie du réseau de Bravais permet de déterminer le groupe de symétrie de la première zone de Brillouin, facilitant ainsi les calculs théoriques.

### I.1.2 Structure électronique du cristal

L'organisation d'un cristal sous forme d'un réseau périodique a une conséquence importante sur l'organisation des états électroniques de celui-ci. Supposons pour commencer que notre cristal ne soit formé que d'un seul type d'atome, et cristallise sous la forme d'un réseau cubique simple. Dans un cas plus réaliste, il est nécessaire d'étudier la symétrie du réseau de Bravais dans le but de diminuer la complexité des calculs. Pour déterminer la structure électronique du cristal, il faut résoudre l'équation I.1 :

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (\text{I.1})$$

où  $H$  est le hamiltonien de notre système, qui s'écrit :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_I \left( \frac{P_I^2}{2M} + \sum_{J>I} \frac{Z_J^2 e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \quad (\text{I.2})$$

Les termes décrivent :

- $\sum_i \frac{p_i^2}{2m}$  l'énergie cinétique des électrons,
- $\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$  l'interaction coulombienne électron-noyau,
- $\sum_{i,j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  la répulsion coulombienne entre les électrons,
- $\sum_I \left( \frac{P_I^2}{2M} + \sum_{J>I} \frac{Z_J^2 e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right)$  l'énergie cinétique des noyaux et la répulsion coulombienne entre eux.

Malgré la relative simplicité du système étudié, sans approximation, cette équation est impossible à résoudre, du fait pour commencer du nombre de variables (environ  $10^{23}$ ).

Afin de simplifier le problème, il est fait les approximations suivantes :

- L'approximation de Born-Oppenheimer, dans laquelle le mouvement des ions du cristal est décorrélié du mouvement des électrons,
- Les électrons de cœur<sup>1</sup> sont considérés comme gelés, et ne participent pas à la construction des états du cristal.

La première approximation permet de retirer du hamiltonien I.2 tous les termes ne faisant intervenir que les noyaux. La partie nucléaire est fixée, les valeurs de  $R_I$  deviennent des paramètres. Malgré cela, il reste les degrés de liberté électronique qui rendent l'équation insoluble. La deuxième approximation simplifie encore plus le

---

1. Les électrons dans les atomes peuvent être classés en deux familles : les électrons de valence, occupant les états les moins liés aux noyaux (pour l'oxygène, les électrons des orbitales 2p sont des électrons de valence), et les électrons de cœur, occupant des états plus profonds. Cette classification provient du fait que les réactions chimiques font intervenir presque exclusivement les électrons de valence des composés chimiques.

problème, et suppose que seuls les électrons de valence peuvent se déplacer dans le cristal, les autres sont fixés aux noyaux. Les autres électrons jouent un rôle d'écran dans l'interaction entre l'électron actif et les ions du réseau. Cette approximation, pour être valable, nécessite que le potentiel auquel est soumis l'électron actif prenne en compte les électrons de cœur, et donc dépend des solutions de l'équation. Un certain nombre de modèles et théories ont pour but la formulation de ce potentiel. En revanche, dans le cas de l'interaction entre le cristal et des photons de grande énergie, il est nécessaire de prendre ces électrons en compte. Néanmoins, l'approximation ci-dessus reste plus ou moins valable, les états correspondant à ces électrons (les états de cœur) sont assez bien décrits par des fonctions d'onde atomiques.

Une approximation supplémentaire est encore nécessaire pour rendre l'équation soluble, car il reste le terme d'interaction entre électrons de valence. Deux approximations peuvent être utilisées pour tenter de résoudre l'équation décrivant les états électroniques dans le cristal. Les deux approximations couramment utilisées partent des deux cas extrêmes :

- L'électron est considéré comme quasi-libre. Dans cette vision, le potentiel cristallin est vu comme une perturbation. De plus, l'interaction entre électrons est comprise dans le potentiel cristallin, voire même négligé dans les premières approches.
- L'électron est fortement lié à un atome. Nous partons de la description « atomique » du cristal, à laquelle est ensuite ajoutée l'interaction avec les proches voisins. Là aussi, l'interaction entre électrons est décrite comme une perturbation.

Contrairement aux atomes ou molécules, où l'interaction électron-électron est très importante, le fait de la négliger dans le cristal, ou encore de la considérer comme une perturbation, est moins dramatique même si les résultats ne sont pas exacts. Il est par conséquent souvent utilisé une approche mono-électronique dans un premier temps. Nous allons utiliser cette approche ici.

Du fait de la symétrie du système, le potentiel auquel est soumis l'électron est périodique de période celle du réseau, soit ici  $a$ , notre unique paramètre de maille. La fonction d'onde décrivant l'état du système doit être identique à elle-même par rapport à une translation de pas  $a$ , dans les trois directions de l'espace :

$$|\psi\rangle(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = |\psi\rangle(\mathbf{r}) \quad (\text{I.3})$$

Ici,  $\mathbf{a}$  est un vecteur pointant dans une des trois directions du réseau, de norme  $a$  le côté de la maille. Sous ces conditions, le physicien Félix Bloch a démontré que la fonction  $|\psi\rangle$  peut se mettre sous la forme suivante :

$$|\psi\rangle(\mathbf{r}, n) = u(\mathbf{r}, n)e^{i\mathbf{A}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{I.4})$$

où  $\mathbf{A}_n$  est un vecteur du réseau réciproque associé au réseau cristallin. Cette relation est très importante, car elle permet de restreindre le système à une seule maille<sup>2</sup> dans le réseau réciproque, au lieu de prendre en compte le volume entier du cristal. Couplée aux approximations ci-dessus, avec l'aide d'un potentiel bien défini, il est possible de calculer en un temps raisonnable sur ordinateur la structure électronique d'un cristal.

---

2. Dans les faits, les simulations de structure de bandes utilisent un système à plusieurs mailles.

Dans le cas d'une structure en trois dimensions, il est difficile de présenter les résultats de calculs de structure de bandes. Nous allons nous restreindre, pour la clarté de l'exposé, à un réseau unidimensionnel, sous couvert des approximations et propriétés ci-dessus. Le calcul complet, partant du hamiltonien de l'électron libre, et considérant le potentiel cristallin comme une perturbation, ne présente pas de réelles difficultés. La figure I.3 nous donne l'allure des états ainsi obtenus, dans la première zone de Brillouin du cristal unidimensionnel. L'application du potentiel

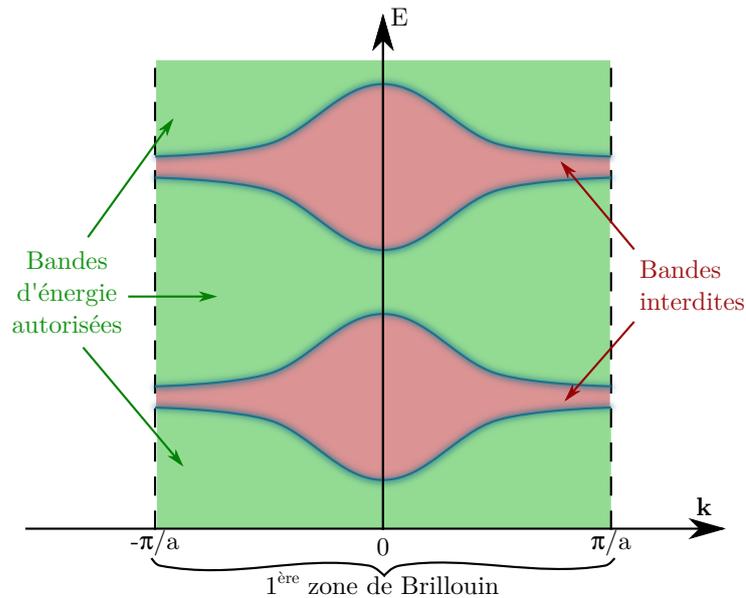


FIGURE I.3 – Structure de bandes simplifiée, associée à un potentiel sinusoïdal 1D. L'axe des abscisses a été restreint entre  $-\frac{\pi}{a}$  et  $+\frac{\pi}{a}$ , la première zone de Brillouin du cristal 1D.

entraîne l'apparition de bandes d'énergie autorisées pour les électrons, ainsi que de bandes interdites, pour lesquelles il n'y a pas d'états électroniques.

Les électrons sont des fermions, ils sont par conséquent soumis au principe d'exclusion de Pauli. La conséquence de ce principe est que, au repos, les électrons ont une certaine énergie due au fait qu'ils doivent peupler des états d'énergie de plus en plus élevée. Il s'agit de l'énergie (ou niveau) de Fermi. Elle représente la limite entre les états effectivement peuplés et les états vides, le tout à température nulle. En général, le niveau de Fermi pour les semi-conducteurs se trouve dans une bande dépourvue d'états électroniques autorisés. La figure I.4 schématise la zone proche du niveau de Fermi.

Les deux bandes qui sont les plus proches de cette énergie sont celles qui auront le plus de poids dans l'interaction entre le cristal et des photons de quelques eV d'énergie. La bande située juste en dessous du niveau de Fermi est remplie d'électrons. Il s'agit de la bande de valence. La bande située juste au-dessus du niveau de Fermi est vide d'électrons, et porte le nom de bande de conduction. La bande d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est interdite aux électrons, d'où son nom de bande interdite (Band-gap ou gap).

Trois cas généraux apparaissent selon la valeur du gap. Dans le cas des métaux, le gap est nul, et le niveau de Fermi se trouve dans une bande. Dans ce cas, il n'y a pas de distinction entre bande de valence et bande de conduction. Les électrons

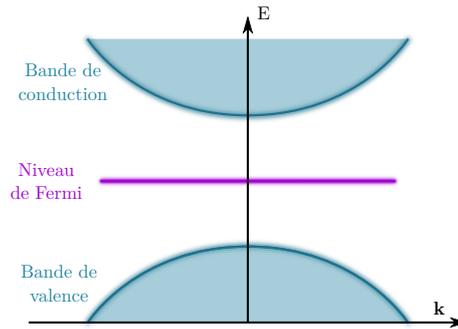


FIGURE I.4 – Diagramme d'énergie dans la zone du niveau de Fermi. L'essentiel des propriétés optiques d'un cristal proviennent des deux bandes les plus proches du niveau de Fermi.

proches du niveau de Fermi peuvent être excités thermiquement. Ainsi, une quantité non négligeable d'électrons peut se déplacer dans le cristal, source de la conduction électrique des métaux. Dans le cas où le gap n'est pas nul, seule une certaine partie des électrons peuvent se trouver dans la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique. Si le gap est faible, le matériau conduit faiblement le courant électrique. Les matériaux dans ce cas là sont nommés semi-conducteurs. Enfin, si le gap est grand, aucune conduction électrique n'est possible. Les matériaux dans cette catégorie sont appelés isolants, ou diélectriques.

Pour les cristaux réels, la prise en compte de l'aspect tridimensionnel, ainsi que la présence de plusieurs électrons et états atomiques de départ, compliquent grandement la structure de bandes. Les diagrammes disponibles dans les articles sur le sujet représentent en général une partie de la structure, dans un plan de la zone de Brillouin, le long de différents points de haute symétrie du cristal. Ces points de haute symétrie sont déterminés par la théorie des groupes, et sont communs à tous les cristaux dont la maille est du même type (wurtzite dans le cas de ZnO, voir section suivante). Plus généralement, certains points de haute symétrie seront toujours présents, comme le point  $\Gamma$  situé au centre de la maille réciproque.

Une analyse basée sur le modèle des liaisons fortes, permet de déterminer, pour chaque bande, quelle orbitale atomique contribue le plus à la formation de la bande. Dans le cas de ZnO (voir section suivante), la bande de valence possède un « caractère » 2p, provenant des atomes d'oxygène, tandis que la bande de conduction possède un caractère 4s, lié aux atomes de zinc. Grâce à ces considérations simples, il est aisé d'estimer rapidement quelques propriétés optiques du cristal de ZnO.

### I.1.3 Structure cristalline et diagramme de bandes de ZnO

L'oxyde de zinc, dans les conditions normales de température et de pression, cristallise dans la phase wurtzite (voir figure I.5)[Ozгур 05]. La maille de base formée par les atomes de zinc est de type hexagonale compacte, et les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques. Chaque atome d'oxygène possède par conséquent 4 voisins. Les mesures par diffraction de rayons X donnent pour le paramètre  $c$  une valeur située entre 5,204 Å et 5,207 Å. [Ozгур 05]

Du fait de cet empilement de couches d'oxygène et de zinc, la surface du cristal perpendiculaire à l'axe  $c$  possède une charge  $\delta Q$  provenant des différences d'électro-

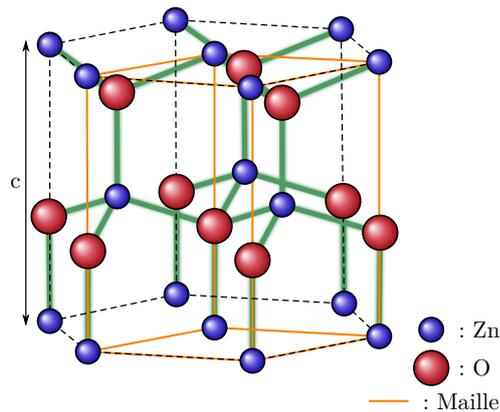


FIGURE I.5 – Structure cristalline de l’oxyde de zinc dans les conditions normales de température et de pression. Les atomes de zinc en bleu forment une maille hexagonale compacte, les atomes d’oxygène en rouge occupent les sites tétraédriques.

négativités des constituants. De même, les surfaces parallèles à l’axe  $c$  voient une alternance d’atomes de zinc et d’oxygène. La première surface (perpendiculaire à l’axe  $c$ ) sera facilement modifiée par l’adsorption de molécules provenant de l’environnement. Toute excitation qui se formera près de la surface aura par conséquent de fortes chances d’être perturbée, par rapport à une excitation se trouvant en volume. Deux autres structures cristallines sont stables suivant certaines conditions particulières. La première est une structure type NaCl. Elle n’est accessible que si le cristal est soumis à de fortes pressions. La deuxième structure est de type blende. Elle n’est accessible que lorsque la synthèse du composé se fait sur un substrat de structure cubique. Des trois structures, seule la structure wurtzite nous intéressera par la suite.

De nombreuses études, à la fois théoriques et expérimentales, ont été effectuées dans le but de déterminer sa structure de bandes [Ozgur 05, Preston 08, Wang 09]. L’utilisation de la photoémission d’électrons suite à l’irradiation du cristal par des photons X permet de déterminer la structure de bandes, grâce à l’énergie cinétique importante des électrons émis. Du fait de cette énergie, les électrons s’échappent plus facilement du cristal. La mesure du spectre en énergie des photoélectrons en fonction de l’angle d’émission permet de reconstruire le diagramme de bandes.

Les mesures expérimentales ont fait suite à un travail théorique effectué par Rössler en 1969 [Rössler 69]. Ces mesures ont montré que les résultats théoriques étaient loin d’être satisfaisants. Notamment, la position des états  $d$  du zinc posent problème. La différence d’énergie entre les valeurs expérimentales et théoriques sont de plusieurs eV. Plusieurs études ont été faites, en utilisant une excitation par rayons X [Vesely 72], ou par excitation dans le domaine UV [Powell 72]. Ces résultats ont motivé des études théoriques plus poussées, de manière à réduire l’écart entre résultats expérimentaux et théoriques. Les méthodes utilisées sur cette période considèrent que les états  $d$  restent des états de cœur, pour simplifier les calculs. Plus récemment, Girard et al. [Girard 97] ont menés une étude de photoémission résolue angulairement (Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy, ou ARPES), permettant d’obtenir plus d’information que les mesures conventionnelles. La mesure permet de situer la bande de valence 2,6 eV sous le niveau de Fermi de ZnO. Cette bande

s'étend jusqu'à 8 eV. La bande d du zinc est elle située 10,5 eV sous le niveau de Fermi.

La comparaison avec des calculs basés sur la méthode LDA montrent un bon accord pour les bandes formant la bande de valence, mais moins bons avec la bande d. Une étude théorique menée par Vogel et al. [Vogel 95], utilise la méthode LDA, mais avec une prise en compte plus poussée de l'interaction entre les états d du zinc et les autres états, est présentée en figure I.6. Ils obtiennent des résultats convaincants, avec une valeur du gap de 3,77 eV, proche des mesures expérimentales donnant un gap de 3,44 eV. L'écart dans le cas des états d du zinc est plus important avec une estimation de position à 9 eV dans leur étude, contre une mesure expérimentale à 10,5 eV.

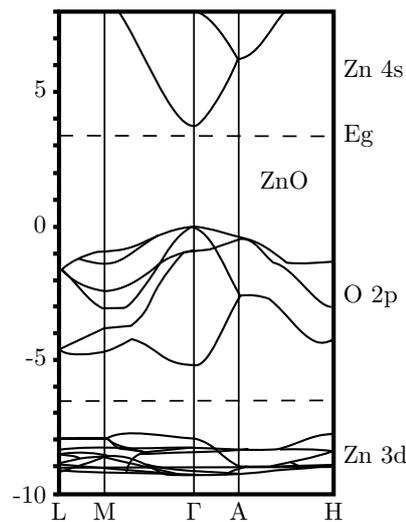


FIGURE I.6 – Diagramme de bandes de ZnO calculé par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'utilisation de pseudopotentiels prenant en compte l'interaction entre les états de la bande d provenant du zinc et des bandes proches du niveau de Fermi. Le gap obtenu possède une valeur proche de la valeur expérimentale. D'après [Vogel 95]

Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont alignés. Cet aspect du diagramme est importante pour la relaxation des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence.

Dans cette section, le cristal est supposé ne pas interagir avec le milieu extérieur. L'application d'un champ électromagnétique (par exemple un champ laser) entraîne une modification du cristal, que nous allons décrire dans la section suivante.

## I.2 Les excitations d'un cristal

La structure électronique du cristal est organisée sous forme de bandes d'énergie, formées d'états occupés ou non par les électrons. Dans la suite, nous nous restreignons au cas des semi-conducteurs. Deux types d'excitations nous intéressent dans le cadre de cette thèse. Le premier type d'excitation est la paire électron-trou, provenant de l'absorption du champ laser par le cristal, et formant lors de la relaxation

une quasi-particule, l'exciton. Le deuxième type d'excitation est le phonon, quantification des vibrations pouvant se propager dans le cristal.

### I.2.1 Création d'une paire électron-trou par interaction avec le champ laser

Lors de l'application du champ laser, le hamiltonien du système est modifié par l'ajout d'un terme d'interaction entre les électrons et le champ laser. Dans l'approximation la plus simple, cette interaction est de type dipolaire électrique. Elle décrit classiquement la mise en mouvement des électrons sous l'effet du champ électromagnétique, ainsi que la possibilité de transition entre états sous certaines conditions. En première approximation, dans les solides entre autres<sup>3</sup>, la section efficace d'absorption est décrite par la règle d'or de Fermi :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \langle \psi_f | \hat{\mathbf{D}} | \psi_i \rangle \rho(E_f, E_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{I.5})$$

Nous avons trois termes, décrivant trois aspects de l'interaction :

- Le terme  $\langle \psi_f | \hat{\mathbf{D}} | \psi_i \rangle$  est l'amplitude de transition entre les états  $|\psi_i\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$  du fait de l'opérateur moment dipolaire  $\hat{\mathbf{D}}$ ,
- Le terme  $\rho(E_f, E_i)$  est la densité conjointe d'états, c'est à dire le nombre d'états  $|\psi_i\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$  par unité d'énergie, concernés par le produit scalaire décrit précédemment,
- Le terme  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$  décrit la conservation de l'énergie, qui s'écrit ici  $E_f = E_i + \hbar\omega$ .

Nous retrouvons les différentes limites liées aux transitions dipolaires électriques. La première est la conservation de l'énergie. Cela traduit le fait qu'un photon d'énergie  $\hbar\omega$  ne peut être absorbé que si la différence d'énergie  $E_f - E_i$  entre l'état de départ de l'électron (en général le haut de la bande de valence) et l'état d'arrivée (le bas de la bande de conduction) est égale ou inférieure à  $\hbar\omega$ . Deux autres termes apparaissent.  $\rho(E_f, E_i)$  est la densité d'états aux énergies  $E_f$  et  $E_i$ . Il s'agit du nombre d'états pouvant effectuer la transition de l'état  $|\psi_i\rangle$  vers l'état  $|\psi_f\rangle$ . Ce terme prend en compte le fait que dans un solide, les bandes sont en fait toute une collection d'un grand nombre d'états. La densité d'états est une description statistique de ces états. Le terme  $\langle \psi_f | \hat{\mathbf{D}} | \psi_i \rangle$  est l'élément de matrice de transition entre les états  $|\psi_i\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$ . Ce terme donne la force de la transition pour deux états, et contient les règles de sélection inhérentes aux transitions dipolaires électriques

Le calcul exact de la section efficace de transition est en général compliqué. Néanmoins, certaines informations sont disponibles sans calculer expressément la section efficace I.5. Notamment, les règles régissant les transitions électroniques en physique atomique s'appliquent aussi en matière condensée. En conjonction avec l'utilisation du modèle des liaisons fortes, il est possible d'estimer si la transition radiative entre la bande de conduction et la bande de valence sera efficace. Une méthode plus puissante pour estimer l'efficacité de la transition utilise les symétries des deux bandes. Dans les grandes lignes, si le produit direct des représentations irréductibles des deux bandes ainsi que de l'opérateur de transition forme une représentation totalement

3. La règle d'or de Fermi permet de déterminer le « taux de transition » par interaction dipolaire électrique entre un état (ou un continuum d'états) de départ et un continuum d'états d'arrivée, par le biais de la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre.

symétrique, la transition est permise, le signal de fluorescence devrait être fort et de durée de vie courte<sup>4</sup>. Dans le cas contraire, la transition est interdite par interaction dipolaire. Dans ce cas, nous pouvons avoir malgré tout de la luminescence, portant le nom de phosphorescence<sup>5</sup>.

Une transition permise n'aura lieu que si l'énergie des photons du champ laser possède une énergie suffisante. Les transitions décrites jusqu'à maintenant sont linéaires, dans le sens où un seul photon est absorbé. Pour un champ laser suffisamment intense, il est possible de sommer l'énergie de plusieurs photons pour effectuer la transition. Dans le cas d'une absorption à  $N$  photons, la condition précédente s'applique à la somme des  $N$  photons. Dans ce cas, le processus d'absorption est un phénomène non linéaire, dont la section efficace d'absorption est petite par rapport au cas à un photon.

Lors de l'excitation d'un électron par le champ laser, l'état qu'il occupait dans la bande de valence reste vacant. Ce trou dans la bande de valence se comporte comme une quasi-particule de charge  $+e$ , avec une masse propre,  $m_h$ , dépendante de la bande considérée. L'excitation par le faisceau laser entraîne la « création » d'une paire de particules libres de charge opposées dans le solide, pouvant interagir entre elles.

Il existe des règles de sélection qui gouvernent les probabilités d'absorption d'un photon par un électron de valence. La première a été donnée précédemment et est une condition nécessaire à la possibilité d'exciter l'électron dans la bande de conduction. Une deuxième limite provient de la conservation de l'impulsion. Le photon possède une impulsion  $\mathbf{k}$  très faible, la transition ne pourra se faire qu'en suivant des branches verticales (voir figure I.7).

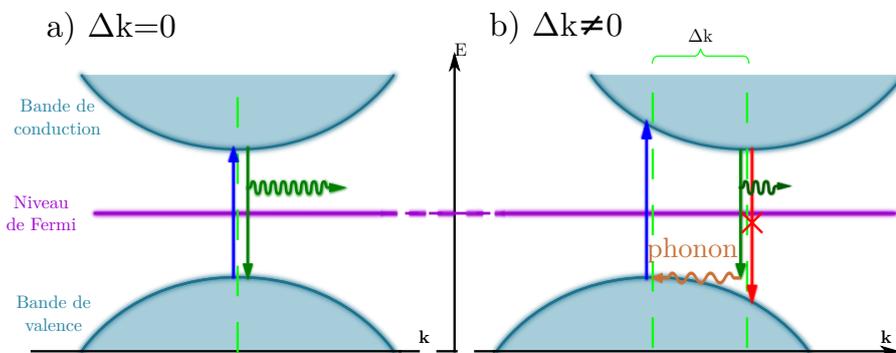


FIGURE I.7 – Schématisation des deux gaps possibles :

- a) Le gap est direct ( $\Delta k = 0$ ),
- b) Le gap est indirect ( $\Delta k \neq 0$ ).

En bleu est représenté l'excitation d'un électron dans la bande de conduction.

En vert sont représentés les relaxations radiatives permises, ou favorisées, tandis qu'en rouge, la transition est défavorisée du point de vue énergétique.

Dans le cas où les extrema des deux bandes sont en regard (cas a) de la figure I.7), les transitions verticales sont possibles pour des énergies de photons juste supé-

4. La durée de vie radiative pour une transition dipolaire permise est de l'ordre de la nanoseconde.

5. Transition d'ordre supérieur (multipolaire électrique, ou magnétique), dont la force d'oscillateur est beaucoup plus faible.

rieures au gap  $E_g$ , et la relaxation par émission de photons est favorable. Dans le cas contraire (cas b) de la figure I.7), les deux extrema de bande n'étant pas en regard, il est nécessaire d'ajouter une impulsion supplémentaire  $\Delta k$  pour les relier. Dans le cas de l'absorption, les transitions étant uniquement verticales, le seuil d'absorption sera plus haut, correspondant à l'énergie minimale nécessaire à une transition verticale, comme montré dans la figure. Pour la relaxation, les particules étant aux extrema, seule la possibilité d'ajouter l'impulsion  $\Delta k$  pour satisfaire la conservation de l'impulsion est possible. Cette impulsion provient des phonons du cristal. Il s'ensuit que la relaxation radiative est un processus à 3 particules : l'électron, le trou, et le phonon du cristal. Ce processus sera bien moins probable, et l'intensité de luminescence sera moindre.

Il est à noter qu'il est possible de savoir si le gap sera indirect par les calculs de symétrie, tous ces aspects étant reliés. Si la transition est interdite par arguments de symétrie, la conséquence la plus probable sur le diagramme de bandes est un gap indirect. L'intervention des phonons, décrite ci-dessus, permet de briser l'interdiction. Mais il s'agit d'un processus d'ordre supérieur, obéissant à une autre relation de symétrie.

## I.2.2 Les phonons du cristal

La description du cristal effectuée dans les sections précédentes n'est valable strictement qu'à température nulle. Pour une température non nulle, ou si le cristal est soumis à une contrainte mécanique, un nouveau type d'excitation apparaît dans le cristal, liée à la vibration du réseau cristallin : les phonons.

## I.2.3 Les phonons

Le modèle le plus simple permettant d'appréhender les phonons est de considérer une chaîne d'oscillateurs harmoniques. La résolution d'un tel modèle, en mécanique classique ne présente pas de difficultés (pour un exemple de résolution, voir [Kittel 04]). Les conditions aux bord font apparaître naturellement des modes de vibrations de la chaîne, ces modes (le fondamental ainsi que ses harmoniques) deviennent les phonons lors du passage classique-quantique [Kittel 04]. Si maintenant la chaîne possède un motif (deux types d'oscillateurs qui se répètent le long de la chaîne), plusieurs modes vont exister, correspondant à l'oscillation du motif en entier, et à l'oscillation des deux atomes composant le motif sans mouvement du motif complet (voir figure I.8).

Le premier mode d'oscillation correspond aux phonons acoustiques. Ces modes peuvent être excités par une contrainte mécanique comme les ondes acoustiques. Le deuxième mode d'oscillation correspond aux phonons optiques. Ces modes ne peuvent être excités mécaniquement. Il est à noter que l'énergie associée aux phonons acoustiques est en général bien plus faible que pour les phonons optiques.

## I.2.4 Les phonons dans ZnO

Ce paragraphe a pour but de donner les informations intéressantes concernant les phonons dans ZnO. De nombreuses études ont été effectuées, et la majorité des informations données ci-dessous sont tirées de [Chassaing 09], ainsi que [Decremps 02].

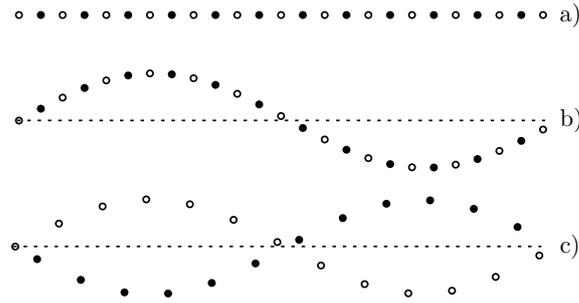


FIGURE I.8 – Chaîne 1D d’atomes de deux types différents. Le cas a) présente la chaîne au repos, le cas b) présente l’oscillation du motif, et le cas c) l’oscillation des deux atomes sans mouvement du centre de masse du motif. [Chassaing 09]

Mode (symétrie)	Énergie en meV
$E_2^{(1)}$	12,5
$B_1^{(1)}$	29,7
$E_2^{(2)}$	54,2 - 55,0
$B_1^{(2)}$	66,9
$E_1$ (TO)	50,8 - 51,2
$E_1$ (LO)	73,2
$A_1$ (TO)	47,1
$A_1$ (LO)	71,1 - 71,8

TABLE I.1 – Modes de phonons et énergies associées au point  $\Gamma$  (le centre de la zone de Brillouin) dans ZnO cristallisé en phase wurtzite [Decremps 02].

L’identification des différents modes de phonons présents dans ZnO fait appel à la procédure suivante :

- Le réseau de maille wurtzite possède 4 atomes par maille. Le nombre de modes est donc égal à 4 multiplié par le nombre de déplacements indépendants de chaque atome, c’est-à-dire les trois directions de l’espace. Il y a par conséquent 12 modes de phonons, dont trois modes qui sont des modes acoustiques (tous les atomes vont dans la même direction),
- L’utilisation de la théorie des groupes permet de classifier les différents modes de phonon. Du fait que ZnO est polaire, les différents modes de phonons réagissent différemment en spectroscopie infrarouge ou Raman.

Notre but n’est pas de faire la spectroscopie des phonons dans ZnO. Nous allons par conséquent uniquement donner les énergies de phonon, dans le but de pouvoir plus tard identifier les bandes de luminescence associées au couplage entre les excitations et les phonons. Le tableau I.1 présente les différentes énergies des modes phonons dans ZnO, pour lesquelles le couplage avec l’exciton est possible<sup>6</sup>. Nous verrons plus tard quels sont les phonons pour lesquels le couplage avec les excitons est le plus efficace.

La description actuelle suppose que l’électron et le trou ne sont jamais en inter-

6. La possibilité de couplage entre l’exciton et le phonon pour la relaxation radiative utilise la théorie des groupes, la règle étant que le produit des représentations de phonons et d’excitons soient symétriques

action. Néanmoins, du fait de leur charge opposée, il vont avoir tendance à s’attirer. Ainsi, avant de recombiner, il peuvent former un édifice « stable », semblable à un atome d’hydrogène formé d’un électron et d’un proton. Cet édifice, formé par l’interaction coulombienne entre l’électron et le trou, porte le nom d’exciton.

### I.3 Interaction électron-trou – Notion d’exciton

L’interaction entre le cristal et le champ laser entraîne l’apparition de paires électron-trou dans le matériau. Du fait de leurs charges opposées, l’interaction de Coulomb aura tendance à les rapprocher. Pour une distance suffisamment courte, les deux particules vont former une seule quasi-particule, appelée exciton. Du fait de l’interaction coulombienne entre les deux particules, on aura une stabilisation du système, et donc une énergie totale plus basse. L’état d’exciton représente donc l’état excité de plus basse énergie du système.

Les propriétés de l’exciton sont dépendantes du cristal dans lequel il est formé. On peut classier les excitons en deux types :

- L’exciton de Frenkel [Frenkel 31a, Frenkel 31b] dont la distance moyenne électron trou est petite devant le pas du réseau. L’énergie de liaison de l’exciton de Frenkel est élevée, de l’ordre de l’électron-volt (eV). Il est présent dans les matériaux isolants dont le gap est grand comme  $\text{BaF}_2$ , ou encore  $\text{KYF}_4$ , ou encore les cristaux moléculaires ;
- L’exciton de Wannier [Wannier 37] dont la distance moyenne entre ses constituants est grande devant le pas du réseau. Son énergie de liaison est plus faible que celle de l’exciton de Frenkel, de l’ordre de quelques dizaines de milli-électronvolts (meV). Il est présent dans les semi-conducteurs, où le gap est plus faible que pour les isolants. L’exciton dans l’oxyde de zinc est un exciton de Wannier.

La figure I.9 schématise les deux types d’excitons ci-dessus.

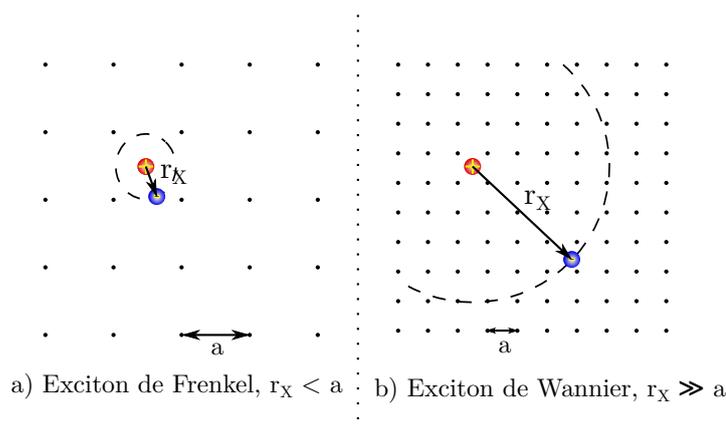


FIGURE I.9 – Schéma décrivant l’exciton de Frenkel (a), et l’exciton de Wannier (b). L’exciton de Wannier est beaucoup plus grand que la maille cristalline, à contrario de l’exciton de Frenkel. Illustration tirée de [Pelant 12].

Comme dit plus haut, l’exciton de Frenkel est très petit, et son énergie de liaison est élevée, de l’ordre de l’eV. Par exemple, dans  $\text{BaF}_2$ , dont le gap est de 10,5 eV, l’énergie de formation est de 0,7 eV [Vistovsky 13]. À l’opposé, l’exciton de Wannier

est de grande taille, bien plus que la taille d'une maille. Son énergie de liaison est assez faible, de l'ordre de quelques dizaines de meV au maximum. Dans le cas du nitrure de gallium GaN, qui est un semi-conducteur de gap 3,45 eV, l'énergie de formation de l'exciton est de 20 meV [Muth 97]. L'exciton de Frenkel, du fait de sa taille et de sa stabilité, peut distordre localement la maille cristalline et créer un piège pour lui-même. Dans de nombreux cas, il peut ainsi former un exciton auto-piégé à basse température, chose se produisant effectivement dans BaF<sub>2</sub>. À l'opposé, l'exciton de Wannier est incapable de modifier localement la structure cristalline. Son grand rayon le rend aussi plus sensible aux impuretés présentes dans le cristal, comme nous le verrons plus tard. De plus, dans la plupart des cristaux, l'exciton de Wannier n'est visible qu'à basse température, sinon l'agitation thermique permet aux particules d'échapper à l'interaction. Dans la suite de cette thèse, nous étudierons l'exciton dans l'oxyde de zinc, dont l'énergie de liaison de 60 meV en fait un exciton de Wannier.

### I.3.1 L'exciton de Wannier

La modélisation de l'exciton de Wannier [Wannier 37] s'appuie sur l'approximation du milieu continu pour le réseau par rapport à l'exciton, approximation justifiée par le fait que le rayon de l'exciton est grand devant le paramètre de maille du cristal [Pelant 12]. L'exciton est modélisé par un atome d'hydrogène, le milieu intervenant sur l'exciton par le biais de l'indice de réfraction  $n$  [Pelant 12].

Dans ce modèle simplifié, le hamiltonien décrivant l'exciton s'écrit :

$$H_{\text{exc}} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{r} \quad (\text{I.6})$$

avec  $\mu$  la masse réduite de l'exciton,  $\epsilon$  la permittivité du milieu, et  $r$  la distance électron-trou. La solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps associée à I.6 est bien connue. Les paramètres principaux de l'exciton sont l'énergie de liaison de l'exciton  $E_n^{\text{exc}}$ , et son rayon de Bohr  $r_n$  :

$$E_n^{\text{exc}} = \frac{\mu/m_0}{\epsilon^2} \frac{1}{n^2} E_I(\text{H}), \quad r_n = \frac{\epsilon}{\mu/m_0} n^2 a_B \quad (\text{I.7})$$

avec  $E_I(\text{H}) = 13,6$  eV l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome d'hydrogène, et  $a_B = 0,52$  Å le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental, et  $m_0$  la masse au repos de l'électron. De plus, les fonctions d'onde de l'exciton sont identiques, à un facteur près, à celles de l'atome d'hydrogène.

Ce modèle simplifié ne prend en compte que la partie interne de l'exciton, le mouvement de translation du centre de masse satisfait en plus le théorème de Bloch. Dans la structure de bandes (figure I.10), les états d'exciton apparaissent en dessous de la bande de conduction, l'écart d'énergie entre l'état fondamental de l'exciton et le bas de la bande de conduction est égal à l'énergie de liaison de l'exciton  $E_{n=1}^{\text{exc}}$ . La paire électron-trou peut ensuite recombiner en émettant un photon.

L'exciton représente l'état excité de plus basse énergie. Lors de l'étape de luminescence, il sera l'état le plus peuplé à la fin de la relaxation des électrons et des trous. Lorsque les conditions permettent son existence (température suffisamment basse), la luminescence du cristal proviendra essentiellement de la relaxation des excitons.

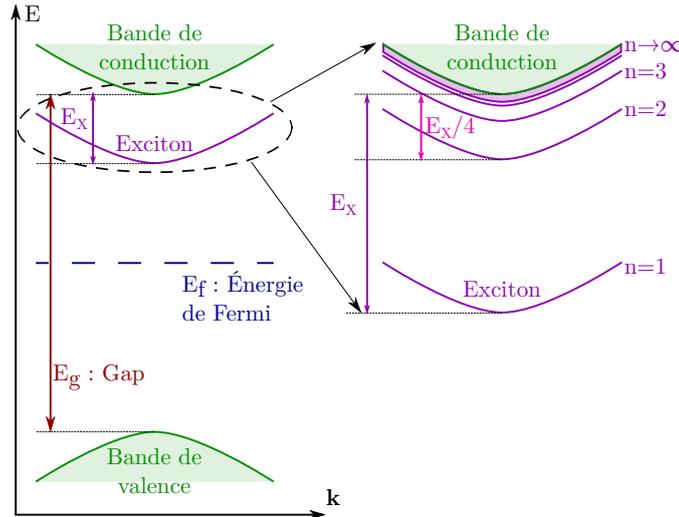


FIGURE I.10 – Structure de bandes d’un semi-conducteur, dans la zone du niveau de Fermi avec les états excitoniques situés en dessous de la bande de valence. L’énergie de liaison représente la différence d’énergie entre le niveau fondamental de l’exciton et le bas de la bande de conduction.

### I.3.2 L’exciton libre dans ZnO

Dans le cas de ZnO, l’énergie de liaison de l’exciton a été déterminée par des mesures directes et indirectes. Ces mesures donnent une valeur de 60 meV [Thomas 60, Park 65, Ozgur 05]. Du fait de cette énergie de liaison, l’exciton est stable à température ambiante. Pour les mesures directes, il s’agit de déterminer la longueur d’onde de luminescence à très basse température, et de comparer l’énergie obtenue à la valeur du gap déterminée à la même température. Les mesures indirectes utilisent le modèle de Wannier, associées à des mesures des paramètres physiques telles que les masses effectives des constituants de l’exciton, la permittivité du matériau, de manière à pouvoir utiliser les formules I.7. Une fois l’énergie de liaison connue, nous en déduisons le rayon de Bohr associé, compris entre 1,8 nm et 2,3 nm suivant les études. Dans le cas de ZnO, trois excitons sont présents, et notés A, B et C. Ces trois excitons existent dans tous les semi-conducteurs de structure cristalline de type wurtzite [Muth 99, Meyer 04, Ozgur 05], et proviennent de l’effet des couplages dans la maille (couplage spin-orbite notamment). La valeur de 60 meV correspond à l’énergie de liaison l’exciton A. Les énergies de liaison des deux autres excitons sont plus faibles, de l’ordre de 50 meV pour les deux excitons B et C [Muth 99].

Les excitons se manifestent clairement à plus basse température, notamment par l’intermédiaire des défauts du cristal, dont nous discuterons plus tard. La figure I.11 montre un spectre d’absorption de ZnO à 300 et 77 K. Les excitons sont clairement visibles dans le spectre d’absorption, par l’apparition d’un pic, situé de plus en dessous du seuil d’énergie lié au gap du cristal. Dans le cas de ZnO, Muth et al. [Muth 99], ou encore Meyer et al. [Meyer 04], ont effectué une mesure des différents paramètres des trois excitons. Ces trois excitons ont une énergie de liaison relativement proche, mais il existe une grande différence de rendement de luminescence, l’exciton A étant en général le plus visible dans les spectres. La mesure des forces d’oscillateur de ces trois transitions par Muth et al. montre que l’émission de l’exciton C est bien plus faible que les deux autres. De plus, de par la différence de

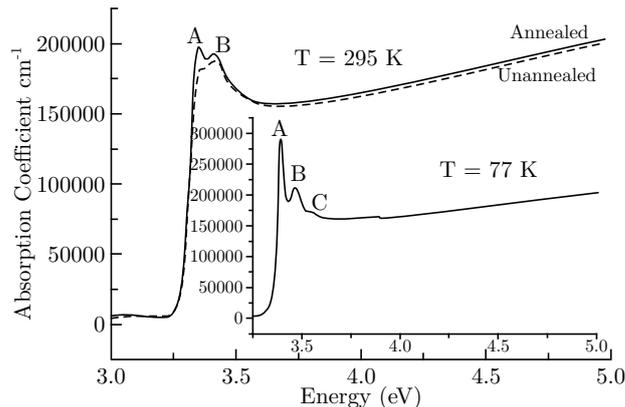


FIGURE I.11 – Spectre d’absorption d’un échantillon de ZnO à 300 K et 77 K. Les lettres A, B et C correspondent aux trois excitons présents dans ZnO. Figure tirée de l’étude de Muth et al. [Muth 99].

gap entre les trois excitons, la bande A possédant le gap le plus faible, la majorité des excitons formés proviendront de cette bande. Dans le cadre de cette thèse, nous étudierons uniquement l’exciton A, les deux autres n’étant pas assez lumineux, et sont mal résolus par notre spectromètre.

Nous avons considéré dans les sections précédentes le cas du cristal parfait. L’ajout (voulu ou non) de défauts à celui-ci va modifier les propriétés du cristal, notamment par l’apparition d’états supplémentaires dans le gap, pouvant aussi modifier les possibilités de relaxation des excitations, et cela en fonction de la nature et donc de la profondeur de ces défauts. Notamment, la présence de défauts peu profonds entraîne l’apparition de pics de luminescence supplémentaires à basse température, caractéristiques de l’interaction des excitons avec ces défauts. Nous allons nous attarder sur ces défauts, et leurs conséquences sur la luminescence.

## I.4 Le cristal réel – Interaction exciton-cristal

### I.4.1 Modification du cristal parfait par la présence de défauts

Dans le cristal parfait, la structure cristalline se répète indéfiniment à l’échelle atomique. En réalité, il existe des défauts venant rompre localement la symétrie du cristal. La présence du défaut déforme localement la maille et modifie le potentiel ressenti par les électrons de valence. Cette déformation entraîne une modification du schéma de bandes avec l’apparition d’états dans le gap provenant de ces défauts. Ces défauts peuvent être de nature diverse.

Deux grandes familles de défauts existent :

- Les défauts chimiques, aussi appelés impuretés. Il s’agit d’un atome ou d’une molécule autre que ceux présents dans le cristal parfait qui est introduit dans la maille.
- Les défauts structuraux. Il s’agit de changements tels que le retrait/ajout ou le déplacement d’un atome de la maille dans celle-ci. Sont considérés aussi comme défauts structuraux les défauts étendus, comme les dislocations ou les

jointes de grain. Nous ne parlerons pas des défauts étendus.

En ce qui concerne les défauts chimiques, ils peuvent être introduits lors de la synthèse du cristal. L'adsorption de molécules à la surface du cristal (qui peut être considérée comme un défaut), entre aussi dans cette classe, même si la surface est un objet très différent du volume en terme de description de bandes d'énergie. Dans le cas de l'oxyde de zinc, lors de la synthèse de cristaux par voie hydrothermale (voir section I.4.5), des atomes de la famille des alcalins, présents dans la solution contenant les précurseurs de ZnO, seront présents dans le cristal à la fin de la synthèse.

Ces atomes peuvent s'implanter principalement de deux façons. Ils peuvent occuper un site normalement vide dans la maille parfaite. L'autre possibilité est de remplacer un des atomes de la maille parfaite. Dans tous les cas, ces défauts seront plus ou moins stables, en fonction de la compatibilité chimique (taille de l'impureté, affinité électronique, nombre d'oxydation...), le nombre d'impuretés implantées dans le cristal<sup>7</sup>, ...

Les défauts structuraux sont créés aussi lors de la synthèse. Ils proviennent des contraintes liées au processus de synthèse. Les possibilités sont multiples, les atomes formant le cristal peuvent se retrouver sur des sites qui ne sont pas les leurs dans le cristal parfait. Il peut s'agir d'une permutation (uniquement si le cristal est formé d'au moins deux atomes différents), d'un placement en site interstitiel (entre deux sites occupés), ou tout simplement d'une absence d'atome (on parle alors de vacance, ou de site vacant, ou encore de lacune). Dans le cas de l'oxyde de zinc, un de ces défauts consiste en une lacune d'oxygène dans la maille. Ce défaut produit des états de pièges profonds, en partie responsables de la luminescence dans le domaine visible (voir section suivante). Les lacunes de zinc sont aussi présentes, contribuant aussi à la luminescence visible.

Il est intéressant de noter que, comme l'environnement est très souvent propre à un défaut en particulier, la déformation associée est quasiment unique. Il est par conséquent possible, à priori, de déterminer la nature de chaque défaut par la modification des propriétés du cristal au niveau de la maille. Une bonne sonde de ces défauts est l'utilisation des excitations du cristal. En effet, ces défauts, de par la modification des propriétés du cristal, brisent localement sa symétrie. Cela permet l'apparition de nouveaux états électroniques, dont la position en énergie peut être soit dans les bandes déjà existantes, ou alors dans le gap. Le cas le plus intéressant est celui d'états dans le gap. Nous verrons dans la section suivante comment ces états peuvent se manifester expérimentalement.

Ils peuvent avoir un intérêt important dans le cas des semi-conducteurs pour des applications industrielles. En effet, suivant le type de défaut implanté, il peut apporter des électrons ou des trous en plus par rapport au cristal parfait. Ces particules excédentaires vont avoir un rôle dans la conductivité du semi-conducteur. On parle de dopage du cristal dans le cas de défauts chimiques intentionnellement introduits dans la maille.

Le principal problème apparaissant ici est la forte dépendance des résultats au processus de synthèse. En effet, suivant le processus de synthèse, ainsi que les précurseurs utilisés pour former le cristal, différentes espèces chimiques sont utilisées. Ces différentes espèces peuvent ainsi introduire des impuretés de différente nature. De plus, il est difficile d'assurer que la synthèse de deux échantillons à des temps

---

7. Ce paramètre prend toute son importance lorsque l'implantation est volontaire (dopage).

différents donnera les mêmes résultats. Il est par conséquent nécessaire d'étudier le processus de synthèse du cristal dans le but d'avoir une idée la plus précise possible sur les différentes impuretés pouvant être présentes dans les échantillons.

L'apparition de ces états supplémentaires dans le diagramme de bandes vont avoir un impact sur les excitations dans le cristal. Nous allons nous attarder maintenant sur l'interaction entre l'exciton et ces défauts.

### **I.4.2 Interaction d'un exciton de Wannier avec le milieu environnant**

Dans le cas d'un cristal parfait, l'exciton ne peut interagir avec le milieu environnant. La seule émission excitonique visible dans ce cas est par conséquent celle de l'exciton libre. L'ajout de défauts entraîne l'apparition de nouvelles bandes de luminescence dans le spectre d'émission. La présence de défauts modifiant le cristal localement, une excitation se trouvant à proximité peut être influencée par la modification de son environnement. Cette influence se manifeste lors de la relaxation, par une diminution de l'énergie du photon émis. Nous aurons donc des bandes de luminescence supplémentaires qui vont apparaître dans le spectre.

Ces nouvelles bandes sont de deux types. Le premier type comprend les émissions proches de la bande issue de la relaxation de l'exciton libre. Elles correspondent à l'interaction de l'exciton avec les défauts appelés défauts peu profonds. La première preuve expérimentale de la présence de ces bandes de luminescence a été publiée par Haynes [Haynes 60], sur le silicium. La luminescence excitonique est par conséquent une sonde performante de la qualité du cristal. Dans un cristal réel, le spectre de luminescence à haute résolution (enregistré à basse température), comme montré en figure I.12, devient très compliqué, du fait du grand nombre de pics correspondant à autant de défauts, mais aussi à des répliques issues de l'interaction de ces excitons un peu particuliers avec les phonons du cristal.

Le deuxième type de bandes correspond à celles provenant de défaut plus profonds dans le gap. Cette émission est clairement séparée de l'émission excitonique, du point de vue spectral et dynamique. Nous discuterons brièvement de cette luminescence après avoir décrit la luminescence excitonique de ZnO.

### **I.4.3 Luminescence excitonique à basse température dans ZnO**

Un grand nombre d'études ont été faites sur la nature des différents défauts peu profonds présents dans ZnO. En effet, l'interaction entre l'exciton et un défaut entraîne l'apparition de bandes de luminescence dans le spectre de luminescence. La différence d'énergie entre l'émission de l'exciton libre et celle de l'exciton lié au défaut dépend de la nature du défaut. Cette différence d'énergie correspond à l'énergie de liaison de l'exciton sur le défaut.

Plusieurs études ont été effectuées sur la luminescence excitonique de ZnO, comme par exemple celle du groupe de Meyer et al. [Meyer 04, Lautenschlaeger 08, Meyer 10, Wagner 11], ainsi que Muth et al. [Muth 99]. Du fait de la richesse de la spectroscopie des défauts peu profonds sur ZnO, et sur tout semi-conducteur en général, ces études se concentrent sur un aspect de l'émission excitonique. La figure I.12 présente le spectre de luminescence des excitons liés, provenant de l'article

de Meyer et al. [Meyer 10].

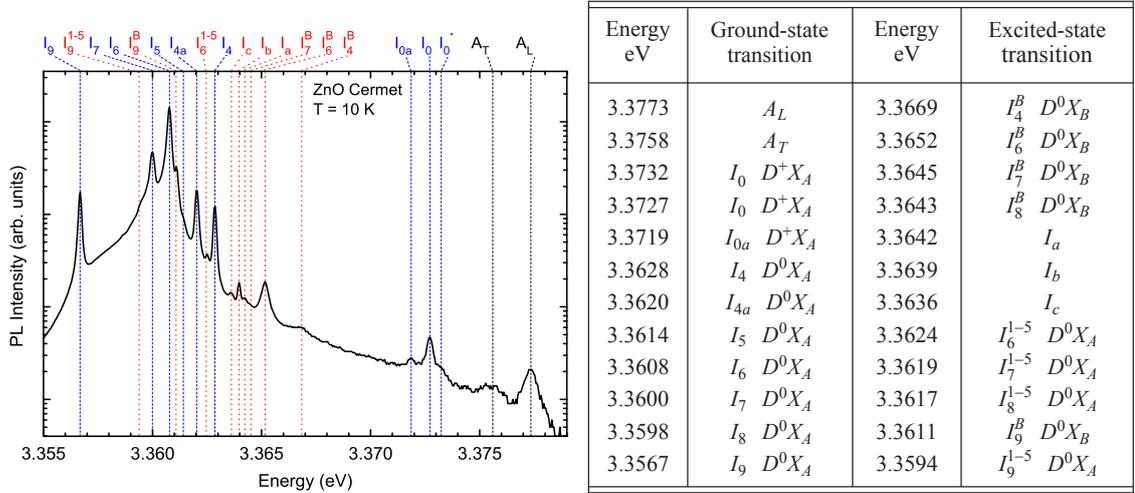


FIGURE I.12 – À gauche est présenté le spectre d’émission excitonique d’un cristal de ZnO maintenu à basse température, dans lequel sont présentes de nombreuses émissions associées aux différentes possibilités d’interaction de l’exciton avec son environnement. À droite sont répertoriées les différentes émissions. L’origine de certains pics est sujette à débat. D’après [Meyer 10].

Nous observons un grand nombre de pics, dont la nomenclature permet de déterminer de quel type de transition il s’agit. Les pics  $A_T$  et  $A_L$  correspondent à la relaxation de l’exciton libre provenant de la bande de valence A. L’indice signale que le photon émis par la relaxation de l’exciton est en fait polarisé. À plus basse énergie se trouve toute une série de pics, avec une notation du type  $I_x$ . Ces différents pics correspondent à la relaxation des excitons piégés sur différents défauts, l’exciton se trouvant dans l’état fondamental ou l’état excité. L’étude complète de tous les défauts sur lesquels l’exciton se piège dépasse largement le cadre de cette thèse. Dans notre cas, l’émission associée aux différents excitons liés n’est pas résolue, de telle sorte que nous obtenons une seule bande de luminescence formée de ces différentes émissions. Cette émission est notée DX, pour *donor-bound exciton*.

Il est à noter que l’assignation du défaut responsable des différentes émissions est dans certains cas encore sujette à débat. L’exemple le plus caractéristique de cette difficulté dans l’assignation est le pic dénommé  $I_4$ . Une étude menée par [Hofmann 02] montre par l’utilisation de résonances magnétiques que cette émission peut être associée à la relaxation d’un exciton fixé sur un hydrogène. D’autres pics, comme le pic  $I_7$  ne possède pas d’assignation à un défaut particulier. Pour une revue assez complète de ces différentes études, il est possible de se tourner vers la thèse de doctorat de M. Wagner [Wagner 10], ou celle de François Marotel [Marotel 11].

Nous avons considéré ici uniquement des défauts susceptibles de donner des électrons, notés  $D^0$  si ceux-ci sont neutres. Il existe d’autres défauts, qui peuvent accepter des électrons. Ils sont notés  $A^0$ , pour des accepteurs neutres. Citons comme exemple le cas de GaAs. Des défauts donneurs et accepteurs sont présents, conduisant à la présence de pics de luminescence correspondant aux excitons piégés sur chaque impureté [Bernussi 88, Pelant 12]. Dans le cas de ZnO, les défauts accepteurs d’élec-

trons sont beaucoup moins nombreux que les défauts donneurs dans les échantillons nominale­ment purs.

Des travaux effectués par Look et al. [Look 02] et Ryu et al. [Ryu 03] sur des échantillons intentionnellement dopés respectivement avec des atomes d'azote et d'arsenic (accepteurs d'électrons), mettent en évidence la présence de bandes de luminescence associées à l'émission d'excitons liés sur ces impuretés, notées  $A^0X$  (ou  $AX$  pour *acceptor bound exciton*). Dans les deux cas, les concentrations en impuretés sont très grandes (entre  $10^{18}$  et  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ), modifiant les propriétés du cristal « pur ». Dans l'article de Look et al., l'émission située à 3,315 eV est assignée à  $A^0X$ , avec l'atome d'azote en tant qu'accepteur. Dans l'étude de Ryu et al., l'émission située à 3,359 eV correspond à l'exciton piégé sur un atome d'arsenic.

Dans le cas d'un cristal non intentionnellement dopé, la concentration de défauts accepteurs est faible par rapport à celle de défauts donneurs. Cela entraîne que les bandes d'émission  $A^0X$  sont très peu intenses par rapport aux bandes d'émission  $D^0X$ . En effet, bien que certains éléments accepteurs puissent être présents, comme le lithium, le sodium ou le potassium, la majorité de ces défauts crée des états de défaut profond, contribuant à la luminescence dans le spectre visible [Ozgun 05].

En plus des différentes émissions correspondant à la relaxation de l'édifice exciton-défaut dans son état fondamental, il existe des transitions pour lesquelles l'exciton est dans un état excité. Ces pics sont situés à plus haute énergie par rapport à celle correspondant à l'exciton lié dans l'état fondamental (voir dans le tableau de la figure I.12). Par exemple, le pic  $I_6$ , correspondant à un exciton piégé sur un atome d'aluminium, possède deux transitions supplémentaires, notées  $I_6^{1-5}$ , et  $I_6^B$ . La première correspond à une transition dans lequel l'exciton lié se trouve dans un état excité « vibrationnel-rotationnel », tandis que le second correspond non pas à un exciton de la bande de valence A piégé sur le défaut mais à un exciton de la bande de valence B, dont l'énergie de liaison est plus faible.

À plus basse énergie (pour une énergie de photon émis de 3,33 eV) se trouve d'autres transitions dénommées TES pour *Two Electron Satellite*, comme présenté dans la figure I.13. Ces transitions proviennent de la relaxation de l'exciton, durant laquelle le défaut sur lequel était piégé l'exciton récupère une partie de l'énergie pour se retrouver dans un état excité. Dans l'article de Wang et al. [Wang 13], ils attribuent par contre ces émissions à des transitions radiatives de type Auger, plutôt qu'à une transition purement radiative. Ils se basent sur l'évolution des différentes émissions en fonction de la température, qu'ils modélisent en prenant en compte cet effet. Le débat sur la nature de ces transitions reste cependant ouvert. Dans notre cas, nous ne sommes ici aussi pas capables de résoudre les différentes émissions. Nous aurons par conséquent une seule bande de luminescence, associée à l'ensemble des transitions TES.

À plus basse énergie encore (pour des énergies de photon inférieures à 3,3 eV) se trouve des bandes de luminescence régulièrement espacées. Du fait de la différence d'énergie entre elles et l'émission DX, il s'agit en fait de transitions issues du couplage exciton-phonon avec l'émission d'un photon de luminescence et d'un ou plusieurs phonons. Ces transitions sont appelées répliques phononiques. La figure I.14 présente un spectre dans lequel sont présentes les répliques phononiques de DX, issue de [Wagner 10].

Les différentes répliques sont séparées de l'énergie du phonon longitudinal optique (LO, dont l'énergie est de 71 meV [Decremps 02]) présent dans ZnO. Dans

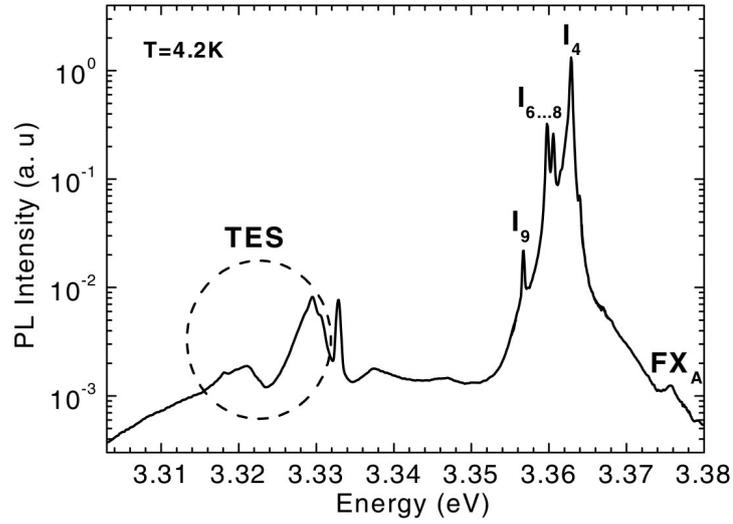


FIGURE I.13 – Spectre d’émission de ZnO, centré sur la région spectrale dans laquelle se trouvent les émissions dénommées TES, pour *Two Electron Satellite*. D’après [Meyer 04].

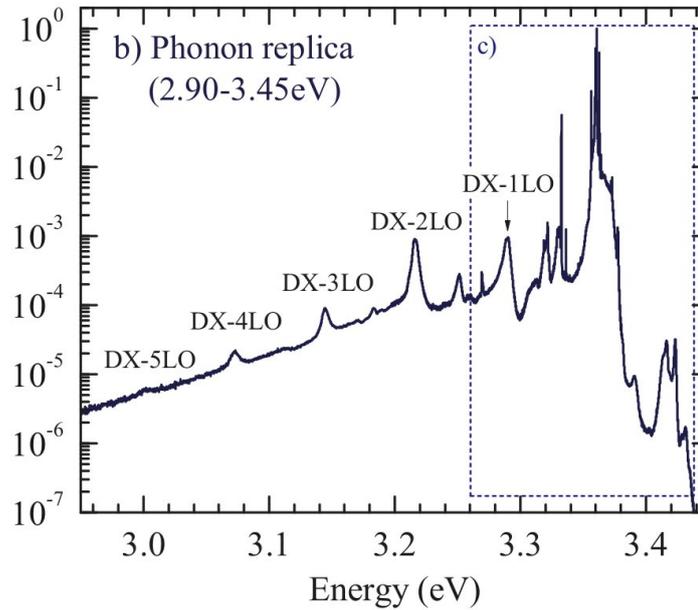


FIGURE I.14 – Spectre d’émission d’un cristal de ZnO à la température de 10 K. Figure issue de [Wagner 10].

cette thèse, le spectromètre utilisé ne permet pas de résoudre toutes les émissions excitoniques. La figure I.15 présente un spectre de luminescence du cristal de ZnO, mesuré durant cette thèse, avec la meilleure résolution spectrale possible de notre dispositif (1,8 meV).

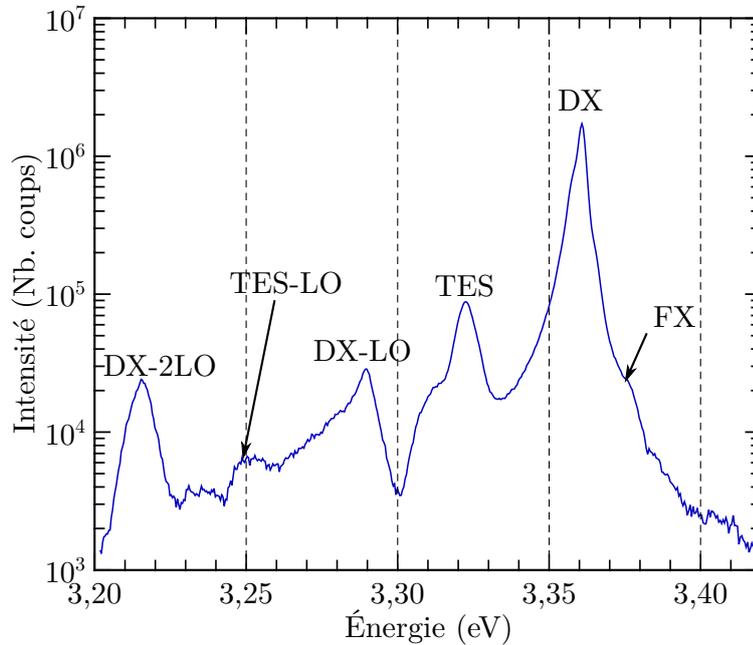


FIGURE I.15 – Spectre de luminescence de ZnO, pour  $T = 15$  K. La bande DX est la somme de toutes les émissions  $I_x$ , non résolues par le spectromètre. Il en est de même pour toutes les autres émissions.

Nous retrouvons les différentes émissions présentes dans la littérature, à ceci près que nous n'avons pas la résolution suffisante pour observer la structure fine des bandes de luminescence. Nous avons passé sous silence la présence d'une bande de luminescence à la position de 3,31 eV. Cette bande est appelée bande A [Tainoff 10], et ne commence à être vraiment visible que lorsque la température augmente. L'assignation de cette bande est sujette à débat. Nous reviendrons plus en détail sur cette bande de luminescence lors de l'étude du spectre de luminescence excitonique du cristal en fonction de la température.

Dans l'article de Hamby et al. [Hamby 03], ou encore celui de Teke et al. [Teke 04], l'évolution du spectre de luminescence en fonction de la température exhibe un déplacement des différentes bandes de luminescence vers les basse énergies de photons. Ce décalage peut s'expliquer par la modification de la valeur du gap, dont l'évolution avec la température suit la loi de Varshni, exposée par en 1967 par Y. Varshni [Varshni 67]. Une théorie plus élaborée a ensuite été établie par Manoogian et al. [Manoogian 79]. L'évolution de l'ensemble du spectre de luminescence est donc une conséquence de la variation du gap avec la température.

Le spectre de luminescence de ZnO est séparé en deux parties distinctes. La deuxième partie concerne la luminescence induite par des défauts profonds dans le gap. Cette luminescence se trouve dans la partie visible du spectre de luminescence.

### I.4.4 Luminescence visible dans ZnO

Dans le cas de ZnO, la luminescence se trouvant dans le spectre visible est associée à ces défauts profonds. La figure I.16 présente un exemple de spectre d'émission dans le visible.

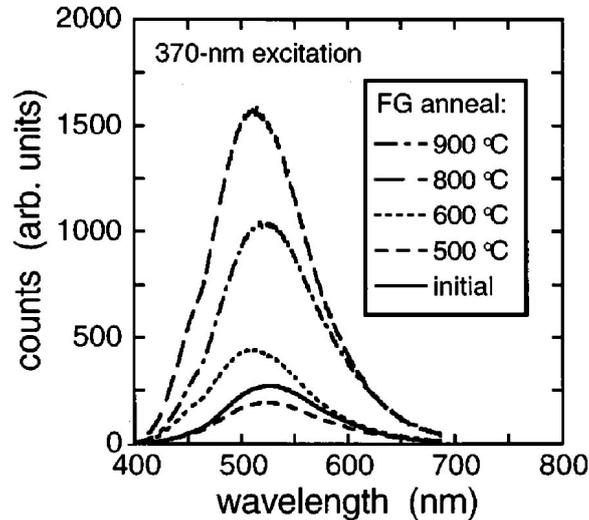


FIGURE I.16 – Spectre d'émission visible d'une poudre de ZnO, à différentes conditions de recuit. Les mesures sont effectuées à température ambiante, à l'aide d'une lampe à xénon et d'un monochromateur pour une excitation à un photon. D'après [Vanheusden 96].

De nombreuses études ont aussi eu pour sujet ces différents défauts. Là encore, du fait des processus et techniques de synthèse, l'allure du spectre est susceptible de varier d'une étude à l'autre. De plus, suivant les études, deux hypothèses sont émises quant à l'origine de cette bande. La première, donnée par vanheusden et al. [Vanheusden 96] est que l'électron est piégé par une lacune d'oxygène. La recombinaison avec le trou dans la bande de valence produit ensuite la lumière visible. Une étude plus récente, de Sheetz et al. [Sheetz 09], met elle aussi en évidence le rôle des lacunes d'oxygène dans le spectre de luminescence visible. L'hypothèse concernant le mécanisme de relaxation, associé au piégeage de l'électron sur le défaut profond est débattue dans une étude de van Dijken et al. [van Dijken 00], pour qui la particule piégée sur la lacune est le trou et non l'électron.

La deuxième hypothèse provient de simulations effectuées kohan et al. [Kohan 00]. Ces simulations ont mis en lumière que la lacune d'oxygène forme un défaut donneur d'électrons, ce qui est incompatible avec le piégeage d'un électron. Ils ont aussi mis en lumière que la lacune de zinc est un défaut accepteur. Néanmoins, aucun réel consensus n'a pu être trouvé. Dans les deux cas, les défauts créés sont profonds, et sont en partie responsables de la luminescence visible. Les défauts accepteurs présents dans ZnO créent dans la majorité des cas des états de pièges profonds dans le gap. Citons comme exemple l'étude de Schirmer et al. [Schirmer 70], sur un échantillon dopé en lithium, possède une bande d'émission située dans le jaune, attribuée au lithium.

Dans le cadre de cette thèse, seule l'interaction des excitations avec les défauts peu profonds, responsables de la luminescence excitonique dans le proche UV, ont été étudiés. Les défauts peu profonds sont séparés suivant leur capacité à céder ou

non un ou des électrons au cristal. Les défauts accepteurs ont tendance à attirer les électrons à eux. Les défauts donneurs ont le comportement contraire. Ces deux familles de défauts ont une bande d'émission différente, mais l'allocation d'une bande à un type de donneur n'est pas chose aisée, et nécessite plusieurs études complémentaires. De plus, le processus de synthèse du cristal détermine les différentes impuretés pouvant être présentes dans le cristal étudié. Le cristal utilisé durant cette thèse a été synthétisé par voie hydrothermale par la société Tokyo Denpa.

### I.4.5 Synthèse de cristaux par voie hydrothermale

Les premiers travaux sur la technique de synthèse par voie hydrothermale appliquée sur ZnO datent des années 60 [Laudise 60]. Des études plus récentes [Ohshima 04, Dem'yanets 08] ont permis d'améliorer la technique en elle-même. Ce type de synthèse s'effectue dans un autoclave, dont la figure I.17 présente le principe.

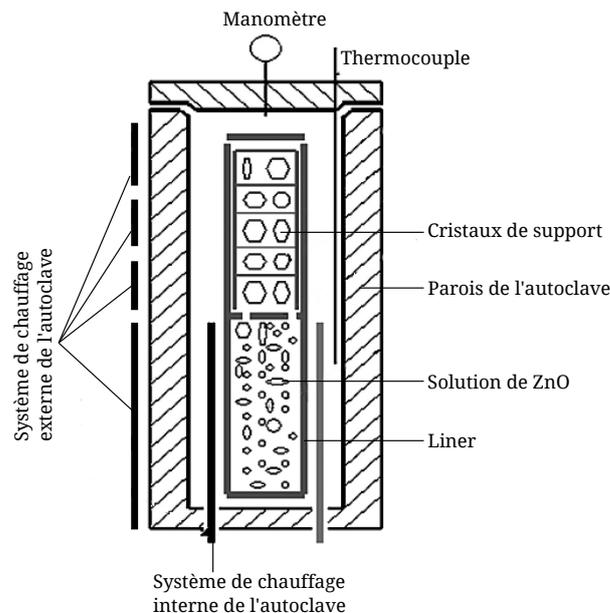


FIGURE I.17 – Schéma représentant un autoclave, dans lequel est produit les cristaux par voie hydrothermale.

Les synthèses hydrothermales utilisent des conditions de température et de pressions élevées lors de la synthèse. Dans la partie basse de l'autoclave se trouve la solution contenant les précurseurs, à savoir le zinc et l'oxygène. Cette solution est en fait composée de tablettes de ZnO de grande pureté, et d'un mélange de AOH ( $A = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$  ou  $\text{NH}_4$ ), dans lequel se dissolvent les tablettes à la température de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  à une pression d'environ  $40\text{ MPa}$  [Dem'yanets 08]. La pureté des cristaux produits dépend étroitement de la pureté de cette solution.

Dans la partie supérieure se trouvent des cristaux déjà formés, servant de support pour la croissance des futurs cristaux. Le nombre de cristaux de support pouvant être utilisés en même temps dans l'autoclave, ainsi que la taille finale des cristaux formés

dépend du volume de l'autoclave. D'après l'étude de Dem'yanets et al. [Dem'yanets 08], pour produire des cristaux de 2 pouces de longueur, l'autoclave utilisé possède un volume de 3 à 5 litres. Ce type d'autoclave permet de synthétiser une vingtaine de cristaux en même temps. Cela permet de compenser la lenteur de la synthèse, la vitesse de croissance des cristaux étant de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  par jour.

Les cristaux synthétisés par voie hydrothermale présentent, dans le cas général, d'excellentes propriétés. La densité de défauts présents dans les cristaux sont de l'ordre du ppm [Dem'yanets 08]. Les impuretés les plus présentes sont celles provenant de la solution (les différents alcalins et alcalino-terreux présents), ainsi que les éléments formant les parois de l'autoclave. Ceci est un avantage, selon les auteurs de [Dem'yanets 08], de cette technique par rapport aux autres techniques de synthèse de cristaux massifs de ZnO qu'ils ont recensées.

Nous avons discuté jusqu'à maintenant uniquement les possibilités d'excitation d'électrons dans la bande de valence. Avec des photons plus énergétiques, il est possible d'exciter des électrons se trouvant dans des bandes plus profondes en énergie. De même, les électrons excités à partir de la bande de valence posséderont une énergie cinétique plus importante. Ces changements dans l'excitation conduisent à une modification de la relaxation des excitations, que nous allons aborder maintenant.

## I.5 Interaction entre un photon de grande énergie et le cristal – Relaxation de la paire électron-trou

Dans le cas de l'interaction entre le matériau et un photon possédant une énergie de quelques électron volts, la relaxation se fait essentiellement par interaction avec les phonons du cristal. La différence d'énergie entre le photon incident et le photon de luminescence est perdue sous forme de chaleur dans le cristal.

Lorsque l'énergie des photons augmente, de nouveaux processus de relaxation apparaissent, mettant en jeu les électrons de la bande de valence. Il est aussi possible, avec des photons de plus grande énergie (plusieurs dizaines à centaines d'eV) d'exciter les électrons des bandes de cœur plus profondes du cristal.

### I.5.1 La bande de valence et les bandes de cœur

Dans le cas de l'interaction entre des photons de basse énergie, seuls interviennent les électrons des bandes de valence et de conduction. Dans le cas où les photons sont d'énergie beaucoup plus élevée, les bandes de cœur doivent être prises en compte. Ces bandes sont aussi des solutions de l'équation de Schrödinger, mais avec des énergies de liaison beaucoup plus importantes. Du fait de ces énergies de liaison, ces bandes sont beaucoup plus localisées autour des atomes constituant la maille. Pour les bandes très profondes, l'approximation de ces bandes par des états atomiques marche bien. Lors de l'excitation du cristal avec des photons dont l'énergie est grande (supérieure à deux fois la valeur du gap), l'énergie cinétique de l'électron dans la bande de conduction est importante. Il doit d'abord céder cette énergie avant de pouvoir relaxer (en formant un exciton ou non). La section suivante décrit brièvement ces processus de relaxation.

## I.5.2 Processus de relaxation électronique précédant l'émission de lumière

Lors de l'interaction du matériau avec un photon de grande énergie, l'électron promu dans la bande de conduction possède un surplus important d'énergie cinétique. La relaxation de cet électron vers son état de départ nécessite donc que cette énergie cinétique soit perdue par l'électron avant de pouvoir recombiner. Deux cas sont à séparer :

- L'énergie cinétique de l'électron est plus petite que le gap, de sorte que l'on n'ait pas la possibilité de créer des paires électron-trou avec cette énergie cinétique,
- L'énergie cinétique de l'électron est plus grande que le gap, la création de paires secondaires est possible.

Dans le premier cas, seuls les phonons permettent la relaxation de l'électron avant la recombinaison. Dans le deuxième cas par contre, des canaux de relaxation électronique apparaissent, permettant de multiplier les excitations électroniques.

### i) Ionisation par impact

Lors de l'ionisation par impact, les photo-électrons peuvent donner une partie de leur énergie cinétique à un électron de la bande de valence lors d'une collision, créant ainsi une excitation électronique secondaire. Ce processus ne peut avoir lieu qu'à condition que l'électron chaud (qui fournit l'énergie lors de l'impact) ait une énergie cinétique plus grande que la valeur du gap. Cela peut se comprendre par le fait que l'électron recevant le surplus d'énergie doit trouver un état pour l'accepter, les états vides les plus nombreux étant au bas de la bande de conduction.

### ii) Ionisation par effet Auger

Il s'applique dans le cas où l'électron excité provient d'une bande plus profonde. Dans ce cas, un des électrons des bandes situées au dessus de l'état en question peut venir combler la lacune. L'énergie excédentaire est transmise à un électron de la même bande que celui ayant comblé la lacune, lui permettant d'arriver dans la bande de conduction. De manière analogue à l'ionisation par impact, l'effet Auger ne peut avoir lieu que dans le cas où le trou possède une énergie supérieure à la valeur du gap du matériau.

### iii) Effets sur la luminescence

Dans les deux cas, nous avons une multiplication des excitations. Nous pouvons nous attendre à avoir une augmentation du signal de luminescence avec l'énergie de photon, à nombre de photons excitateurs constant. Cela est vrai tant que la section efficace d'absorption reste plus ou moins constante. Cette hypothèse n'est plus vraie lorsque l'énergie des photons devient grande, car la densité d'états disponible diminue avec l'énergie, et les bandes de cœur sont moins larges en énergie que la bande de valence (voir figure I.18).

Du fait de cette diminution du coefficient d'absorption, nous pouvons nous attendre à créer des excitations plus en profondeur avec des photons dans la gamme X.

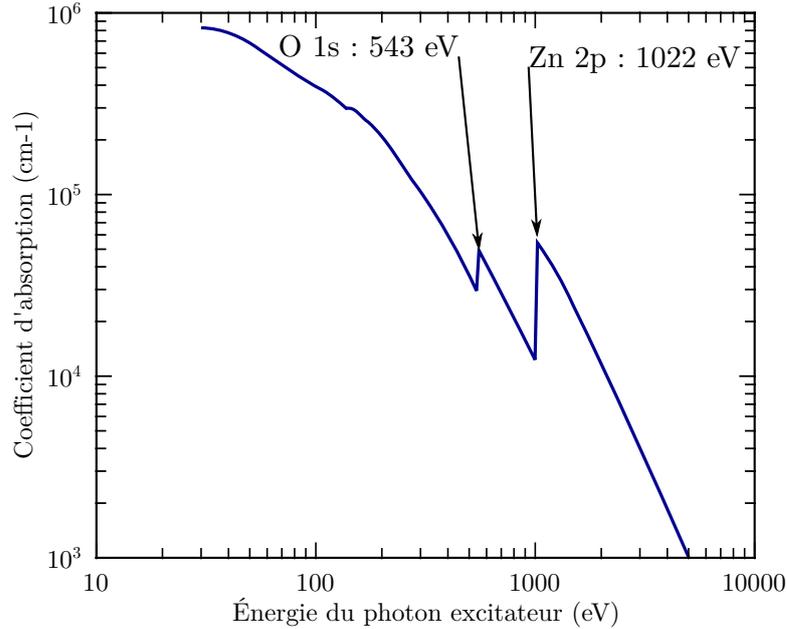


FIGURE I.18 – Spectre d’absorption de l’oxyde de zinc pour des énergies de photons dans la gamme VUV à X. L’absorption est structurée par les bandes cœur qui sont plus fines spectralement. Données issues du *Center for X-Ray Optics* (CXRO).

Ces excitations vont pouvoir efficacement déposer toute l’énergie cinétique par collision avec les autres électrons et les phonons, contrairement aux excitations créées en surface qui peuvent s’échapper du cristal. Néanmoins, il est nécessaire de prendre en compte le fait que les excitations secondaires créées par l’électron chaud vont être proches les unes des autres. Cette proximité entraîne une possibilité de relaxation non radiative, non détectée sur les spectres d’émission, mais pouvant être observée lors des mesures de déclin. Nous développerons en section I.6.3 divers modèles pour tenter de modéliser ces effets.

Nous avons décrit dans cette section la relaxation d’excitations possédant une énergie cinétique pouvant être grande. Nous avons par contre complètement passé sous silence les aspects temporels de la relaxation de l’électron ainsi que l’émission de photons de luminescence.

## I.6 Dynamiques de relaxation et de recombinaison des excitations

Les paragraphes précédents ont décrit une partie des processus mis en jeu lors de l’interaction entre la lumière et un cristal. Lorsque l’électron excité par l’onde électromagnétique possède un surplus d’énergie important, il peut lui aussi interagir avec le cristal, cédant cet excès d’énergie à celui-ci sous la forme d’excitations secondaires. Le but de cette section est donner les principales informations sur les aspects temporels de la relaxation des excitations dans le cristal. Nous commençons par fixer des ordres de grandeur pour la relaxation d’excitations. Nous nous placerons dans le cas où l’énergie excédentaire de l’excitation permet toutes les relaxations possibles

(collision avec les électrons, les phonons ...). Nous parlerons ensuite de la problématique de la modélisation de la luminescence. Nous utiliserons des modèles simplifiés des différents processus par des taux de transition, les modèles plus élaborés permettant de déterminer la valeur de ces taux étant très difficiles à maîtriser. Malgré la « simplicité » de la modélisation, l'interprétation des résultats expérimentaux à partir de ces modèles peut s'avérer délicate.

### I.6.1 Ordre de grandeur de durée des processus de relaxation des excitations

Nous supposons pour commencer que la distribution d'excitations est créée instantanément. La figure I.19 résume les différents processus conduisant à la relaxation de paires électron-trou ainsi que les temps caractéristiques de chaque processus.

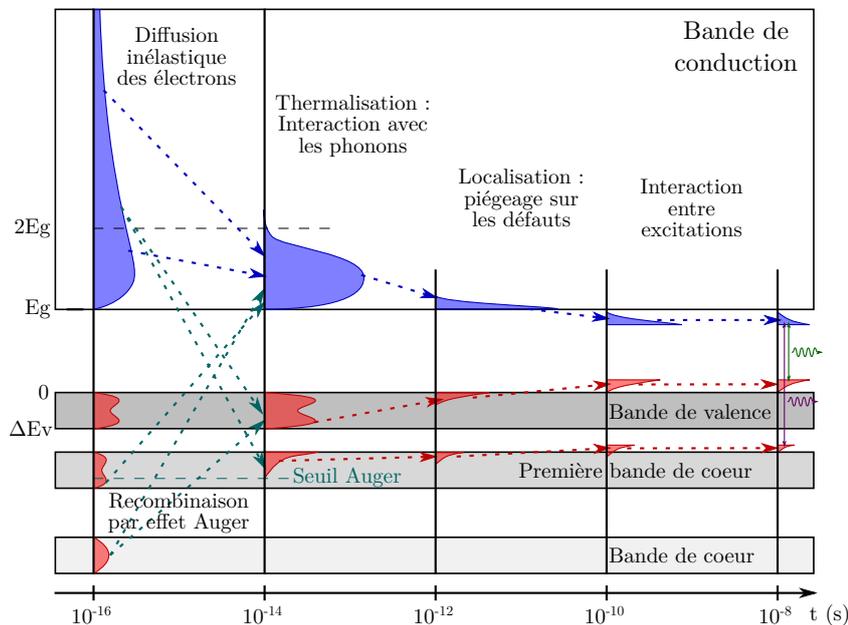


FIGURE I.19 – Représentation schématique des différents processus pouvant avoir lieu lors de la relaxation de la paire électron-trou. Les électrons des bandes de cœur nécessitent des photons énergétiques pour être excités. La figure a été proposée initialement par A.N. Vasil'ev.

Nous supposons que l'excitation du cristal se fait avec des photons d'énergie suffisante, induisant tous les phénomènes de relaxation vus précédemment. Dans la première partie de la relaxation, les électrons dont l'énergie cinétique est supérieure à la valeur du gap vont interagir avec les électrons liés de la bande de valence. De cette interaction, un certain nombre d'électrons secondaires vont être excités vers la bande de conduction par ionisation collisionnelle. Parallèlement, Les trous se trouvant dans les bandes les plus profondes relaxent par effet Auger, résultant la aussi en l'excitation d'électrons supplémentaires dans la bande de conduction. Ces processus sont les plus rapides, avec un temps caractéristique de l'ordre de la dizaine à la centaine de femtosecondes.

Une fois les processus d'ionisation par impact ou effet Auger terminés, la distribution d'électrons et de trous interagit avec les phonons du cristal, entraînant la

thermalisation des excitations. Les excitations interagissent en premier avec les phonons optiques du cristal, puis ensuite avec les phonons acoustiques lorsque l'énergie cinétique des particules est suffisamment basse. Cette interaction est plus lente que les précédentes, avec un temps caractéristiques de l'ordre de  $10^{-12}$  s.

Une fois que les électrons et les trous sont relaxés, respectivement en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence, ils peuvent interagir avec le milieu, en se piégeant sur les défauts éventuels. Cette phase de localisation des excitations possède un temps caractéristique de l'ordre de  $10^{-10}$  s. Elle ne concerne qu'une partie des excitations, les autres restant libres de se déplacer dans le cristal. La dernière phase concerne l'interaction entre électrons et trous, suivie enfin de l'émission des photons de luminescence. Cette phase est la plus lente, avec un temps caractéristique de  $10^{-8}$  s.

Tous les processus impliquant une collision entre particules se produisent sur un intervalle de temps extrêmement bref. La relaxation d'électrons énergétiques est par conséquent très rapide. Ces durées sont largement inférieures à celles résolues par les détecteurs habituels utilisés lors des mesures de cinétiques de luminescence. Tout temps de montée dans la luminescence ne peut par conséquent pas provenir de ces processus, qui se déroulent sur des temps de l'ordre de la centaine de femtosecondes. L'interaction avec les phonons possède un temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde. Ce sont des temps qui semblent plus raisonnables. Dans les faits, la formation des excitons n'est pas vraiment séparée d'une phase de piégeage des électrons et des trous. Il est habituellement admis que l'ensemble des processus de localisation des excitations ont lieu en même temps, avec plus ou moins d'efficacité en fonction du matériau et de la qualité chimique et structurale de l'échantillon. Tous ces processus contribuent à la cinétique de luminescence.

Il est à noter que la paire électron-trou peut relaxer sans forcément former un exciton. Pour cela, il faut que la relaxation de la paire soit plus rapide que le temps de formation de l'exciton. Cela est assez rarement le cas, du fait que, dans la plupart des cas, le processus de formation de l'exciton est rapide, et ce d'autant plus que l'énergie de liaison de l'exciton est élevée. Dans le cas de ZnO, aucune luminescence associée aux paires électron-trou n'ayant pas formé d'exciton n'a été observée. De plus, l'émission de photons ne provient pas seulement des excitons. Il est ainsi possible que les défauts dans la matrice cristalline puisse permettre une relaxation radiative. C'est par exemple le cas pour les défauts profonds dans ZnO (voir section précédente), ou encore dans les matériaux luminescents tels que les phosphores, ou certains matériaux laser, dans lesquels un dopant inséré dans la matrice cristalline possède une transition radiative permise. Dans le cas de ce type de transition, il existe une phase de transfert de l'énergie vers le défaut. Ce transfert pouvant être assez lent, il s'ensuit en général que la cinétique de relaxation d'excitations fixées sur un défaut profond est relativement lente. Dans notre cas, nous n'étudierons que des transitions excitoniques dont la durée de vie est relativement courte, de quelques nanosecondes au maximum.

Nous avons considéré ici uniquement les ordres de grandeur des durées de vie de chaque processus. Les processus les plus rapides, comme les collisions électron-électron, nous sont totalement inaccessibles avec les techniques de mesures utilisées. De plus, nous utilisons tout au long de cette thèse la luminescence comme sonde de ces processus.

## I.6.2 État de l'art sur les dynamiques de luminescence excitonique dans ZnO

Nous avons précédemment décrit le spectre de luminescence de l'oxyde de zinc, sans réellement entrer dans le détail de la dynamique de relaxation des excitons. Dans ZnO, les publications présentes dans la littérature se séparent en deux parties. La première traite de la dynamique de relaxation de l'exciton libre à température ambiante [Jung 02, Koida 03, Wilkinson 03, Teke 04], tandis que la seconde traite de celle de l'exciton lié, que ce soit dans un cristal massif [Teke 04, Wilkinson 05, Chen 13], ou dans des nano-systèmes [Yamamoto 00, Wilkinson 03, Priller 05, Yamamoto 07]. Toutes les mesures de cinétiques sont effectuées suite à une excitation à un photon. Une revue de ces différentes études, ainsi que d'autres aspects de ZnO, a été effectuée par Özgür et al. [Ozguir 05].

### i) Dynamique de luminescence de l'exciton libre à température ambiante et à basse température

Les mesures de dynamiques excitoniques à température ambiante sur ZnO sont relativement peu fréquentes en comparaison de celles à basse température. Dans l'étude de Jung et al. [Jung 02], ils utilisent comme échantillon un film de ZnO déposé sur une matrice de saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par *low pressure metal-organic vapor-phase epitaxy*. Ils ont obtenu une cinétique bi-exponentielle de durées de vie 180 ps et 1 ns. Dans une deuxième étude, publiée par Koida et al. [Koida 03], ils obtiennent ici aussi un déclin de luminescence bi-exponentiel, avec des durées de vie de 1 et 14 ns, qu'ils attribuent pour la première à la recombinaison de l'exciton, et la seconde à la durée de vie des porteurs de charge libres. La dernière, effectuée par Teke et al. [Teke 04], présente des mesures sur un cristal massif, pour deux fluences d'excitation. Ils obtiennent un déclin bi-exponentiel pour les deux fluences, avec des durées de vie mesurées proches, aux alentours de 150 et 800 ps.

Ces différentes études montrent que le déclin de luminescence de l'émission associée à l'exciton libre possède deux régimes, dont l'attribution varie suivant les études. De plus, la valeur même des durées de vie varie suivant les études. Les mesures à basse température sont elles bien plus nombreuses.

### ii) Dynamique de luminescence de l'exciton lié à basse température

La mesure de dynamiques de luminescence à basse température a été le fruit de nombreuses publications (voir ci-dessus). Ces mesures ont été effectuées, dans la majeure partie des études, sans donner de valeur pour la fluence d'excitation. L'étude de Reynolds et al. [Reynolds 00] porte sur les excitons libres présents à basse température, dans la partie à haute énergie du spectre de luminescence. Ils obtiennent une durée de vie radiative pour la transition de 322 ps, valeur bien plus faible que celles obtenues à température ambiante (voir le paragraphe précédent). Le principal défaut concernant cette étude est que la fluence d'excitation n'est pas donnée.

La durée de vie de l'exciton lié a été très étudiée [Yamamoto 00, Wilkinson 03, Teke 04, Priller 05, Wilkinson 05, Yamamoto 07, Chen 13]. La raison de cet intérêt est que la transition radiative de l'exciton lié est bien plus luminescente que celle

des différents excitons libres (voir précédemment les mesures de spectres de luminescence). Cette efficacité radiative est aussi accompagnée d'une durée de vie courte. Dans l'étude de Wilkinson et al. [Wilkinson 03] sur un cristal massif, ils obtiennent une durée de vie de la luminescence de 50 ps à 85 K. Aucune valeur de fluence n'est donnée, mais leur discours semble indiquer qu'elle est élevée.

Une autre étude, publiée par Priller et al. [Priller 05] sur des nano-piliers de ZnO, donne aussi une durée de vie courte, de l'ordre de 150 ps à 10 K. Du fait de la taille du système, il est tout à fait envisageable dans ce cas de supposer que les interactions entre les excitons et leur environnement est très important, modifiant de fait la cinétique de luminescence.

Dans le même ordre d'idée, Chen et al. [Chen 13] ont effectué une étude sur le cristal en modifiant le processus d'excitation, passant d'une excitation à un photon vers une excitation à deux photons. Ils observent que la cinétique de déclin est modifiée lors du changement de mode d'excitation, passant d'un profil bi-exponentiel à mono-exponentiel. Ils en déduisent que la composante rapide du déclin de luminescence sous excitation à un photon provient de l'interaction des excitons avec les états de la surface et proches de la surface du cristal.

La mesure de durées de vie aussi courtes, tout en ayant une efficacité de luminescence aussi grande par rapport à l'exciton libre, a entraîné l'apparition d'une hypothèse tentant d'expliquer les résultats par un effet de *force d'oscillateur géante* (ou FOG). Le concept de FOG a été introduit en 1962 par E.I. Rashba et G.E. Gurgenishvili [Rashba 62]. Il décrit, dans l'article original, l'exaltation de l'absorption du rayonnement par les excitons piégés sur des défauts peu profonds. Il considère que l'exciton est délocalisé dans la région autour du défaut, de sorte que plusieurs sites sont recouverts par la fonction d'onde de l'exciton piégé sur le défaut. Les sites recouverts permettent une exaltation de la force d'oscillateur, et ce d'autant plus que le nombre de sites est grand. Ce modèle a ensuite été transposé à la durée de vie de la luminescence de l'exciton lié dans CdS par Henry et Nassau [Henry 70]. Depuis, plusieurs études, comme celles de Wilkinson et al. [Wilkinson 04, Wilkinson 05] utilisent le modèle de FOG pour ZnO. Néanmoins, le concept de volume d'émission, dans lequel est contenu les sites émetteurs responsables de l'augmentation de la force d'oscillateur de la transition, est difficile à appréhender, et est sujet à hypothèses et contresens. En suivant ce principe, plus l'exciton est faiblement lié au défaut, plus la force d'oscillateur de la transition devient grande, et tend vers l'infini pour une énergie de liaison nulle (l'exciton libre).

Ce modèle peut permettre (sous les hypothèses considérées) d'expliquer pourquoi la luminescence associée à l'exciton lié est bien plus intense que celle associée à l'exciton libre. En effet, dans la section I.4.3, toutes les études spectrales montrent qu'à basse température, le spectre de luminescence est totalement dominé par l'émission DX. La question du rendement quantique de luminescence de l'exciton libre FX et lié DX sera abordée plus tard dans ce travail en lien avec l'évolution des populations correspondantes en fonction des différents paramètres.

Le problème principal est que les durées de vie obtenues varient beaucoup d'une étude à l'autre, allant de 50 ps pour Wilkinson et al., à 1 ns pour Chen et al. De plus, les conditions expérimentales d'obtention des cinétiques de luminescence sont en général mal définies, rendant difficile toute tentative de correspondance entre les différentes études. Dans les différentes études citées ici, un certain nombre sont effectuées sur des nano-systèmes qui sont synthétisés suivant différentes procédures.

Nous traiterons plus en détail cet aspect dans la section I.7. Dans la majorité des mesures effectuées, la fluence d'excitation est un paramètre qui n'est pas renseigné. Or, il est connu que les excitons peuvent interagir entre eux lorsqu'ils sont trop proches (c'est-à-dire lorsque la densité d'excitations créée est trop grande). De plus, la luminescence est la dernière étape dans la dynamique de relaxation des excitations créées par l'impulsion laser. Il est par conséquent important de savoir comment la luminescence est modifiée par ces différents processus se passant avant celle-ci. Les premières étapes entraînent la création d'excitations supplémentaires. Néanmoins, il est difficile de quantifier cette multiplication d'excitations, car ces excitations secondaires vont en général être proches les unes des autres. Cette proximité a pour conséquence une forte probabilité d'interaction entre celles-ci. Ces interactions modifient profondément le déclin (pour une description théorique, voir la section I.6.4).

### I.6.3 Modélisation des dynamiques de luminescence

Dans cette partie, nous allons étudier quelques modèles simples permettant de décrire la relaxation radiative des excitons. Ces modèles font appels à des équations cinétiques, dans lesquelles les temps de déclin des populations sont des paramètres qui seront estimés lors de l'ajustement des données expérimentales. Du fait de la procédure d'ajustement utilisée pour estimer les paramètres des modèles, nous nous cantonnerons ici à des cas où la solution reste analytique. Ces modèles tentent de prendre en compte le fait que la luminescence n'est pas un processus totalement découplé de la relaxation des excitations initialement formées. De plus, la mesure de la durée de vie de la luminescence ne permet de remonter directement à la durée de vie de l'exciton, car cela nécessite la prise en compte de tous les canaux de relaxation de l'exciton, qu'ils soient radiatifs ou non. Nous verrons enfin plus en détail comment modéliser deux processus d'extinction de la luminescence, soit par des extincteurs présents dans le cristal, soit par la proximité entre les excitations.

#### i) Peuplement et dépeuplement de l'état émetteur

La compréhension des dynamiques reste un problème complexe. La plupart des études se cantonnent à l'utilisation d'un modèle où la solution consiste en une somme d'exponentielles. Une des raisons à cela est le nombre de processus pouvant intervenir dans la relaxation, notamment non radiatifs, rendant la mise en place d'un modèle assez difficile. Pour illustrer ce fait, considérons l'exemple d'un système à 3 niveaux (voir figure I.20), avec deux transitions possibles.

L'état excité  $|e\rangle$  est peuplé par une impulsion laser, et ce de manière instantanée. Nous supposons qu'il existe deux canaux de relaxation, vers deux états  $|g_1\rangle$  et  $|g_2\rangle$ . Nous supposons de plus que le canal de désexcitation de  $|e\rangle$  vers  $|g_1\rangle$  est radiatif, tandis que celui de  $|e\rangle$  vers  $|g_2\rangle$  est non radiatif.

Il est aisé de montrer que la cinétique de décroissance de la population  $n_e$  dans l'état  $|e\rangle$  s'écrit :

$$n_e(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I.8})$$

avec la durée de vie  $\tau$  qui est reliée aux taux de décroissance des deux canaux par la relation  $\tau^{-1} = (A_{g_1} + A_{g_2})^{-1}$ . Nous voyons sans difficulté que la cinétique de luminescence de l'état  $|e\rangle$  est complètement parasitée par le canal de désexcitation

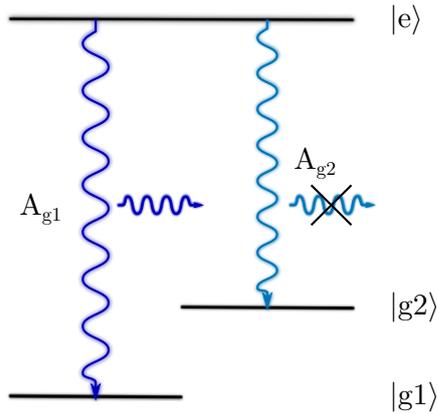


FIGURE I.20 – Schéma représentant un modèle à 3 niveaux. Sur les deux transitions possibles, seule la transition  $|e\rangle \rightarrow |g_1\rangle$  est visible en photoluminescence. Néanmoins la cinétique de luminescence est influencée par la transition non radiative.

$A_{g_2}$ , et que la mesure de durée de vie ne donne de l'information que sur la somme de tous les canaux de relaxation de l'état excité. Il est donc difficile d'obtenir des informations fiables sur le canal de relaxation radiative seul.

Dans le cas de certaines cinétiques, nous observons que le temps de montée de la luminescence, c'est-à-dire la partie montante de la courbe, est particulièrement lente. Cela est dû aux processus qui peuplent l'état excité émetteur de photons, qui peuvent être très lents dans certains cas. Pour illustrer cela, considérons un modèle simple à trois niveaux, comme en figure I.21.

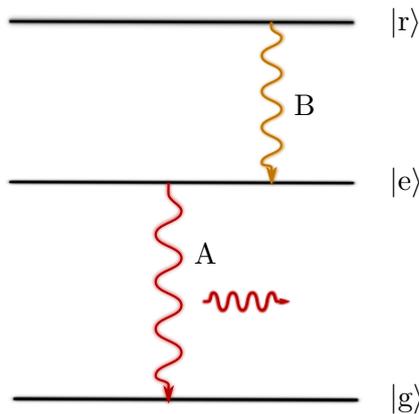


FIGURE I.21 – Schéma illustrant le temps de montée de la luminescence par la présence d'un état supérieur  $|r\rangle$  peuplant lentement l'état excité  $|e\rangle$  responsable de l'émission de photons.

L'état de plus haute énergie  $|r\rangle$  est peuplé par une impulsion laser instantanément à  $t=0$ . Cet état relaxe vers un autre état excité  $|e\rangle$  avec un taux  $B$ . L'état  $|e\rangle$  se

désexcite ensuite vers l'état  $|g\rangle$  avec un taux  $A$ , par émission de photons. Il est aisé de montrer que la cinétique de relaxation de la population  $n_e(t)$  de l'état  $|e\rangle$  s'écrit :

$$n_e(t) = \left( \frac{BN_0}{B-A} \right) (e^{-At} - e^{-Bt}) \quad (\text{I.9})$$

avec  $N_0$  la population dans l'état  $|r\rangle$  à  $t = 0$ . La première exponentielle décrit la décroissance de l'état  $|e\rangle$  vers l'état  $|g\rangle$ , avec le taux  $A$ , tandis que la deuxième exponentielle, avec un signe moins, décrit la montée de luminescence, qui est due au peuplement de  $|e\rangle$  par relaxation de la population dans l'état  $|r\rangle$  avec un taux  $B$ .

En posant que la transition de l'état  $|g\rangle$  vers l'état  $|e\rangle$  est très rapide (nous avons  $B \rightarrow \infty$ ), nous retrouvons la solution du système à deux niveaux.

Les deux modèles précédents ont l'avantage de n'introduire qu'un nombre limité de paramètres variables (les taux de transition). Il est néanmoins souhaitable de décrire plus finement certains cas, et notamment le processus d'extinction de la luminescence. Le modèle suivant traite de ce problème, mais avant cela, nous allons étudier plus en détail les changements de profils de densité d'excitation lors que le nombre de photons nécessaire à l'excitation augmente. En effet, nous avons jusqu'à maintenant passé sous silence ces effets sur la relaxation des excitations.

## ii) Profils d'excitation à un et trois photons

Nous avons deux types de profils essentiellement. Le premier profil correspond au cas d'une excitation à un photon. Dans ce cas les équations régissant l'intensité du faisceau exciteur  $I(z, t)$  et la densité d'excitations  $n(z, t)$  en fonction de la profondeur  $z$  dans le cristal et le temps  $t$  s'écrivent :

$$\frac{dI(z, t)}{dx} = -\alpha I(z, t) \quad (\text{I.10})$$

$$\frac{dn(z, t)}{dt} = \frac{1}{\hbar\omega} \alpha I(z, t) \quad (\text{I.11})$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du faisceau laser par le cristal en  $\text{cm}^{-1}$ , et  $\omega$  est la fréquence centrale du laser. Nous supposons que le faisceau laser est monochromatique, pour simplifier le calcul.

La résolution de l'équation I.10 donne la loi de Beer-Lambert :

$$I(z, t) = I_0(t) e^{-\alpha z} \quad (\text{I.12})$$

où  $I_0(t)$  est l'intensité laser à la surface du cristal. Dans le cas où l'on excite le cristal avec le faisceau UV, nous n'utilisons pas de lentille. Nous supposons par conséquent que l'intensité laser en surface peut être décrite de la manière suivante, avec  $w$  le rayon du faisceau, et  $\tau$  la durée de l'impulsion excitatrice :

$$I_0(\rho, t) = \frac{E_0}{\pi w^2 \tau} H(\rho) \cos^2 \left( \frac{\pi t}{2\tau} \right) \quad (\text{I.13})$$

La variable  $\rho$  décrit le profil transverse du faisceau.  $H(\rho)$  est une fonction porte, définie telle que :

$$H(\rho) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 < \rho < w \\ 0 & \text{si } \rho > w \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

En injectant la solution I.12 dans l'équation I.11, avec la condition I.13, il vient le résultat suivant :

$$n(z, \rho) = \frac{\alpha E_0}{\pi w^2 \hbar \omega} H(\rho) e^{-\alpha z} \quad (\text{I.15})$$

Lors d'une excitation à un photon, l'essentiel de l'absorption se fera sur quelques dizaines de nanomètres, du fait d'une valeur de  $\alpha$  élevée (dans notre cas, à 266 nm dans ZnO,  $\alpha \simeq 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous retrouvons bien la dépendance en puissance 1 de l'énergie dans l'équation I.15, ainsi que l'indépendance du profil avec la durée d'impulsion laser.

Le deuxième profil d'excitation correspond au cas où le faisceau exciteur est le faisceau infrarouge. Dans le cas de ZnO, la création d'une paire électron-trou avec des photons d'énergie 1,54 eV (800 nm) nécessite au moins trois photons. Le jeu d'équations à résoudre devient le suivant :

$$\frac{dI(z, t)}{dx} = -k_3 I^3(z, t) \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{dn(z, t)}{dt} = \frac{1}{3\hbar\omega} k_3 I^3(z, t) \quad (\text{I.17})$$

avec  $k_3 = 7,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$ , le coefficient d'absorption à 3 photons de ZnO [Wang 07]. La solution de l'équation I.16 nous donne le profil suivant :

$$I(z, t) = \frac{I_0(t)}{\sqrt{1 + 2k_3 I_0^2(t)x}} \quad (\text{I.18})$$

Dans le cas de l'excitation par un faisceau infrarouge, nous avons utilisé une lentille pour focaliser le faisceau. Nous allons prendre cela en compte en supposant que le faisceau d'excitation possède un profil transverse gaussien au niveau de l'échantillon.  $I_0(t)$  est de la forme :

$$I_0(\rho, t) = \frac{E_0}{2\pi w^2 \tau} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2w^2}\right) \cos^2\left(\frac{\pi t}{2\tau}\right) \quad (\text{I.19})$$

avec  $w$  le rayon du faisceau, et  $\tau$  la durée de l'impulsion infrarouge. En injectant la solution I.18 dans l'équation I.17 avec la condition I.19, il vient :

$$n(z, \rho, \tau) = \frac{5k_3 E_0^3}{64\tau^2 \pi^3 w^6} \exp\left(\frac{3\rho^2}{2w^2}\right) {}_3F_2\left(\frac{3}{2}, \frac{7}{4}, \frac{9}{4}; 2, \frac{5}{2}; -\frac{k_3 E_0^2}{2\tau^2 \pi^2 w^4} \exp\left(\frac{3\rho^2}{2w^2}\right) x\right) \quad (\text{I.20})$$

avec  ${}_3F_2(a_1, a_2, a_3; b_1, b_2; z)$  une fonction hypergéométrique.

Avec les paramètres utilisés dans l'expérience, nous observons que le profil en  $z$  (dans la profondeur du cristal) est presque constant sur toute la longueur de celui-ci. Nous sommes donc moins sensibles aux effets de surface que dans le cas où un seul photon suffit pour créer un paire électron trou. Pour une estimation rapide, nous remplacerons la fonction  ${}_3F_2$  par 1. Nous retrouvons dans l'équation I.20 l'évolution de la densité d'excitations créées avec le cube de l'énergie laser incidente. La présence du terme  $\tau^2$  indique que l'on est très sensible à la durée d'impulsion laser, conséquence du processus d'absorption non-linéaire. Il est par

conséquent important de contrôler lors des expériences la durée d'impulsion laser, ou au minimum de la garder constante durant l'expérience.

Nous avons par conséquent deux profils d'excitation suivant le nombre de photons nécessaires pour effectuer la transition. Il est à noter que les densités d'excitations évoquées ici suivent plusieurs points :

- Les densités d'excitations données sont des densités initiales, pour lesquelles les processus de relaxation n'ont pas encore eu lieu. Il s'agit par conséquent d'une densité de paires électron-trou,
- Du fait de la valeur constante du coefficient d'absorption du rayonnement par le milieu, nous supposons implicitement que le faisceau excitateur est parfaitement monochromatique,
- Les pertes induites par la réflexion sur la surface du cristal ne sont pas prises en compte. De plus, expérimentalement, le point de mesure de l'énergie d'excitation est situé en dehors de la cuve où se trouve l'échantillon. Des pertes supplémentaires existent au niveau du hublot d'entrée de la cuve,
- Pour les densités d'excitation élevées, une variation non négligeable de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption sont attendues. Celles-ci ne sont pas prises en compte ici.

La figure I.22 schématise et résume les profils de densité d'excitation pour les deux régimes d'excitation.

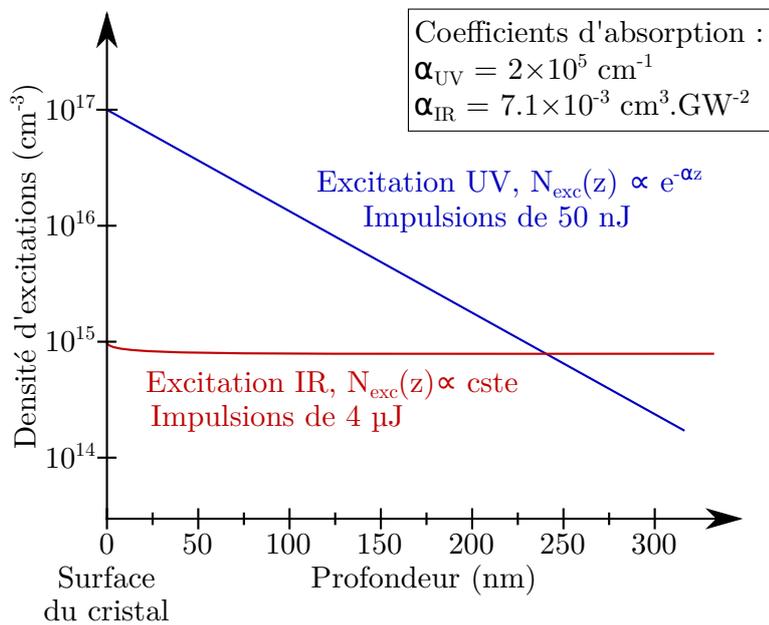


FIGURE I.22 – Profil de densité d'excitations consécutif à l'interaction entre le cristal de ZnO, juste après l'interaction (la relaxation n'a pas encore eu lieu). Les conditions correspondent à celles utilisées dans les expériences des chapitres suivants.

Dans le but d'estimer rapidement les densités d'excitation, nous allons utiliser les formules suivantes :

$$\begin{aligned} n^{UV}(z=0)[\text{cm}^{-3}] &\approx 8,54 \times 10^{15} E[\text{nJ}] \\ n^{IR}(z=0)[\text{cm}^{-3}] &\approx 1,28 \times 10^{15} E^3[\mu\text{J}] \end{aligned}$$

Ces formules donnent la densité d'excitation en surface, c'est-à-dire la densité maximale d'excitations créées dans le système par une impulsion laser.

Nous allons maintenant modéliser de manière plus fine l'interaction des excitations avec leur environnement.

#### I.6.4 Modélisation de l'extinction de la luminescence

Les deux premiers modèles ont l'avantage d'être très simples. Il est possible de construire des modèles plus complexes en décrivant de manière plus élaborée les différents mécanismes de relaxation. Dans l'article de A.N. Vasil'ev [Vasil'ev 08], l'auteur décrit la relaxation d'une population soumise en plus à un canal de désexcitation non radiatif, de type extinction. De plus, il prend en compte deux profils d'excitations différents, ceux décrits précédemment.

Le calcul complet est présenté en annexe B, avec les différents cas traités séparément. Pour utiliser une procédure d'ajustement, les fonctions solutions sont simplifiées, notamment en rassemblant les paramètres.

Dans le cas où le milieu est peu absorbant, les fonctions solutions sont :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \exp\left(-w \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right) \quad (\text{I.21})$$

(extinction par des états de surface)

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \left(1 + w \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)\right)^{-1} \quad (\text{I.22})$$

(extinction par interaction entre excitations)

Dans le cas où le milieu est absorbant, les solutions sont :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \frac{1 - \exp\left(-w \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)}{w \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}} \quad (\text{I.23})$$

(extinction par des états de surface)

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \frac{\ln\left(1 + w \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)\right)}{w \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)} \quad (\text{I.24})$$

(extinction par interaction entre excitations)

avec  $w$  le paramètre d'extinction, et  $\tau_n$  le temps de déclin de l'espèce luminescente.

Ces équations permettent de simuler la relaxation d'une population d'excitations soumises non seulement à une décroissance exponentielle (via le paramètre  $\tau$ , mais aussi à une interaction non radiative avec l'environnement avec le paramètre  $w$  donnant la force de l'interaction.

Nous avons considéré uniquement le cas où les excitations sont créées dans un milieu macroscopique, de taille infinie grande par rapport à celle des excitons. Si

maintenant nous réduisons la taille du système de telle sorte que l'exciton ait le même ordre de grandeur de taille que son environnement, de nouveaux effets vont apparaître, du fait de la taille maintenant finie du système par rapport à l'exciton. Dans la partie suivante, nous traiterons de ce cas de figure, avec aussi une revue des travaux effectués sur ZnO dans ce domaine.

## I.7 Nanostructuration et effets de taille sur la relaxation des excitations

Dans cette partie nous décrirons sommairement les différentes techniques utilisées pour synthétiser des nano-systèmes d'oxyde de zinc de tailles et de formes variées. Nous donnerons quelques avantages et inconvénients de chaque technique, que ce soit du point de vue de la synthèse elle-même, mais aussi vis-à-vis des propriétés de nano-systèmes synthétisés. Nous détaillerons la technique de synthèse des nano-particules dont nous nous sommes servis durant cette thèse.

### I.7.1 Revue de différentes techniques de synthèse et résultats

Une vaste quantité de nano-systèmes de ZnO de différentes formes et tailles ont été synthétisées dans la littérature. Outre les nano-fils [Grabowska 05], les nanopiliers [Kapustianyk 08], films minces [Ichida 08], ou encore nano-particules [Hsu 13], chaque nano-système est obtenu avec des techniques différentes. Deux catégories de synthèse existent :

- Les synthèses par voie chimique : Souvent réalisées en solution, ces synthèses mettent en œuvre une réaction chimique entre deux molécules (des *précurseurs* chimiques) dans un milieu dont il est possible de contrôler les propriétés. Elles permettent en général de former une grande quantité de nano-systèmes. Il est possible de contrôler finement la forme du nano-système avec les propriétés de la solution dans laquelle se fait la synthèse ;
- Les synthèses par voie physique : Ces synthèses sont effectuées sous vide, ou en basse pression. Certaines techniques comme le dépôt en phase vapeur font aussi appel à une réaction chimique, mais le contrôle de la morphologie du système se fait par le biais du substrat sur lequel se fait la synthèse. Ces techniques de synthèse sont beaucoup plus coûteuses en matériel, mais permettent de limiter les défauts de surface par la présence d'une impureté chimique.

Un exemple de synthèse par voie chimique est celle de Guo et al. [Guo 00], dans laquelle la réaction entre l'acétate de zinc et de la soude formant l'oxyde de zinc se fait dans une capsule de PVP<sup>8</sup>. Les nano-particules synthétisées sont mono-disperses, et présentent de bonnes propriétés vis-à-vis du rapport entre la luminescence excitonique et la luminescence visible.

Un deuxième exemple de synthèse par voie chimique, étudié par Roig et al. [Roig 11], utilise les propriétés des fluides super-critiques dans un environnement microfluidique pour la synthèse de nano-particules de taille contrôlée. L'utilisation

---

8. pour *poly(vinyl pyrrolidone)*.

des deux conditions (utilisation de micro-réacteurs pour l'aspect microfluidique, avec une température de 250 °C et une pression de 25 MPa pour l'aspect super-critique) permet d'avoir des nano-cristaux pour lesquels la luminescence excitonique est particulièrement forte, en comparaison à des techniques similaires. Le contrôle des flux de liquide à travers le réacteur permet de synthétiser des nano-particules dont la taille peut aller de 4 à 20 nm de diamètre. De plus, les nano-particules synthétisées présentent une bonne qualité cristalline.

Un autre exemple de synthèse, ici d'une couche mince par voie physique a été effectué par Chen et al. [Chen 98]. La couche mince a été synthétisée par *Plasma assisted molecular beam epitaxy* sur un substrat de saphir. Pour cette technique, le zinc provient de l'évaporation sous forme de jet de zinc élémentaire, l'oxygène étant apporté sous forme gazeuse. Un plasma micro-onde permet de former les radicaux d'oxygène à partir du gaz, l'ensemble formant la couche mince lors du dépôt sur le substrat. Ce type de nano-système présente des propriétés d'émission stimulée par la présence d'un plasma d'électrons et de trous sous forte densité d'excitation [Yamamoto 99].

L'équipe de Wu et al. [Wu 12] a procédé à la synthèse de nano-piliers via la technique *Metal-organic chemical vapor deposition*. Pour cette technique, le substrat, ici une lame de saphir, est maintenu à une température de l'ordre de 600 K. Un mélange gazeux des réactifs avec un gaz porteur circule près de la lame, et les réactifs impactant avec le substrat réagissent pour former le nano-système. Dans cette étude, les auteurs montrent que les nano-piliers synthétisés possèdent une luminescence excitonique allant à l'encontre d'une émission « standard », dans le sens où l'exciton libre domine la luminescence, contrairement au cas habituel où le spectre est dominé par l'émission de l'exciton lié.

Il est à noter que dans le cas des synthèses par voie chimique, le résultat de la synthèse est le plus souvent des nano-systèmes entourées d'une couche de surfactant. L'interaction entre une excitation et le surfactant peut par conséquent modifier profondément la dynamique de relaxation, rendant le résultat dépendant de la méthode de synthèse. Du côté des synthèses par voie physique, le principal point noté dans la littérature est que, pour certaines procédures, le nombre de défauts présents dans le volume peut être important. Dans les deux cas, les défauts introduits par les processus de synthèse rendent difficile une interprétation universelle des résultats obtenus. Dans un souci de choix, nous nous sommes tournés vers un processus de synthèse physique, à base de trempe rapide par détente supersonique.

### I.7.2 La synthèse de nano-particules de ZnO par LECBD

Nous allons décrire le processus de synthèse des NP utilisées durant cette thèse, processus nommé Low Energy Cluster Beam Deposition ou LECBD [Perez 97]. La figure I.23 présente le schéma de principe de la technique de synthèse.

Elle consiste en la détente rapide d'un plasma de zinc et d'oxygène. Ce plasma provient de l'ablation par une impulsion laser intense d'une poudre de ZnO de grande pureté [Perez 97]. Le plasma est « poussé » par un flux d'hélium et d'oxygène à travers un bec. La présence d'oxygène permet de contrôler la stœchiométrie des NP formées. La détente supersonique a lieu au niveau du bec, menant à un refroidissement très rapide du plasma, de l'ordre de  $10^7 \text{ K.s}^{-1}$ . Les atomes du plasma s'agrègent pour former les NP. Une fois la détente effectuée, un substrat placé dans la direction

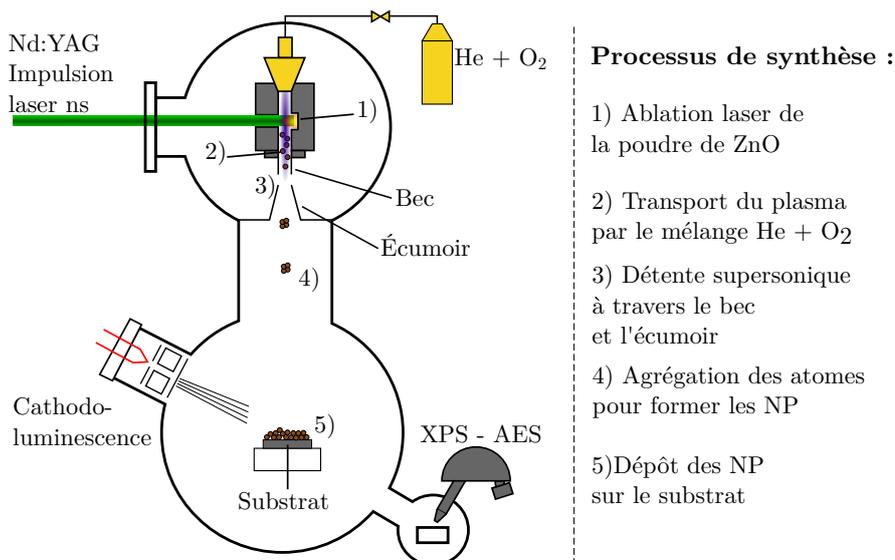


FIGURE I.23 – Schéma décrivant le processus de synthèse des NP par la technique LECBD.

du jet de NP permet de les récupérer. La vitesse des objets est relativement faible, ce qui permet de ne pas casser les NP lors de l'impact sur le substrat. L'ensemble de la synthèse s'effectue sous vide poussé.

Les impuretés chimiques pouvant être présentes dans les NP ne viennent principalement que de la poudre de ZnO ablatée par l'impulsion laser. De plus, l'accrétion des atomes sur la nano-particule se fait sans contrainte. La conséquence la plus importante est que la NP formée possède une très bonne qualité structurale, en surface et en profondeur, du fait de cette absence de contrainte.

Des études plus poussées sur les propriétés physiques de ces NP ont montré effectivement une excellente qualité structurale, ainsi que chimique. En effet, il a été observé que la luminescence dans le visible, habituellement due aux impuretés chimiques présentes dans le cristal, est beaucoup plus faible dans le spectre de luminescence des NP. Une autre propriété importante de ces nanostructures est la forte affinité entre elles. Une étude en microscopie électronique a déterminé que les différentes NP se collent entre elles, pour former des clusters, dont l'entité de base (la NP) possède un diamètre de 6 nm. Ce collage est très efficace, permettant d'obtenir des « piliers » formés de plusieurs NP alignées (voir figure I.24). Le réseau cristallin est conservé d'une entité à l'autre lors de la phase de collage. Au final, nous avons des structures formées majoritairement de piliers, dont le réseau est commun aux entités de la structure.

Le lecteur souhaitant avoir plus d'informations peut se tourner vers la thèse de Dimitri Hapiuk [Hapiuk 06], ainsi que celle de Dimitri Tainoff [Tainoff 12]. L'étude des propriétés des nano-particules synthétisées par cette technique montrent une très grande pureté chimique, potentiel point faible des synthèses dites chimiques [Perez 97]. De plus, la luminescence visible, traditionnellement attribuée aux défauts de structure, est assez faible, ce qui semble indiquer que le nombre de défauts en volume est restreint [Hapiuk 06]. Il semble par conséquent que ce système est un bon candidat pour notre étude des propriétés excitoniques de systèmes de taille réduite.

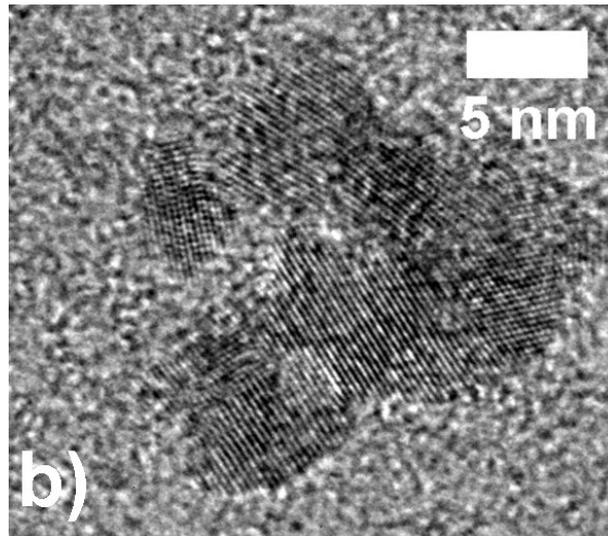


FIGURE I.24 – Image de microscopie électronique à transmission des nanoparticules synthétisées par LECBD. D’après [Tainoff 12].

Les NP utilisées lors de cette thèse, synthétisées par ce procédé, ont une taille de 40 nm, estimée par une mesure de diffraction de rayons X, et d’une analyse de la largeur des pics à mi-hauteur par la formule de Scherrer. Du fait des propriétés décrites ci-dessus, il semble raisonnable de supposer que qu’il s’agit de piliers formés de 7 NP de 6 nm de diamètre.

## I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit comment s’organise la structure électronique d’un cristal. Ainsi, les propriétés de périodicité du réseau cristallin ont un fort impact sur les états électroniques via le théorème de Bloch. Nous avons ensuite introduit la possibilité pour le cristal d’absorber sous certaines conditions les photons d’un rayonnement lumineux, avec la promotion des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons, ainsi que les lacunes électroniques associées dans la bande de valence, peuvent former une quasi-particule appelée exciton, fruit de l’interaction de type coulombienne entre l’électron et le trou.

La présence de défauts dans le cristal vient modifier les possibilités de relaxation de cet exciton, entraînant l’apparition de nouveaux canaux de désexcitation des particules. Ces canaux sont visibles dans les spectres de luminescence par l’ajout de pics en plus de la bande d’émission associée à la désexcitation de l’exciton seul.

Lorsque les excitations possèdent suffisamment d’énergie cinétique, de nouveaux mécanismes de relaxation de ces excitations apparaissent. Ces mécanismes peuvent augmenter la population d’excitations sur un temps très bref, tout en stabilisant très efficacement les excitations les plus énergétiques. Il n’a pas été fait mention de ce phénomène lors de l’excitation par des impulsions de photons de faible énergie. En effet, les énergies et durées d’impulsions utilisées défavorisent le chauffage des électrons dans la bande de conduction, pouvant conduire à la présence de particules avec une grande énergie cinétique.

Dans la dernière partie, nous avons développé l’aspect dynamique de la relaxation des excitons, avec les ordres de grandeurs de durée des différentes étapes de

la relaxation et de photoluminescence d'un cristal. Nous avons vu en particulier que tous les processus de relaxation par effet Auger et ionisation par impact sont très brefs, les rendant invisibles lors de mesures de dynamiques de montée de la luminescence. D'autres expériences sont nécessaires pour sonder ces mécanismes de relaxation. La modélisation de la dynamique de relaxation des excitations est un problème complexe à traiter, et ce même en la simplifiant au maximum. Le résultat expérimental, la cinétique de luminescence, est le résultat du mélange de tous les processus.

Ce chapitre a traité en parallèle le cas de l'oxyde de zinc, situant ainsi le cadre de cette thèse. En particulier, de nombreuses études sont effectuées sur la synthèse de nano-systèmes, ainsi que certaines propriétés spectaculaires, comme l'apparition d'émission stimulée dans des films minces, phénomène complètement absent dans le cristal macroscopique. Le point important de toutes ces études est que les propriétés optiques de ces nano-systèmes semblent très dépendantes du processus de synthèse utilisé. Par exemple, dans une étude, l'émission de l'exciton libre est absente, tandis qu'elle domine le spectre d'émission dans une autre. Nous avons décrit plus en détail une technique de synthèse de nano-systèmes, en l'occurrence celle à l'origine des nano-particules utilisées durant cette thèse.

Avant de commencer à discuter des résultats obtenus (le chapitre III), nous allons tout d'abord décrire les dispositifs expérimentaux ayant permis d'obtenir ces résultats.

---

## CHAPITRE II

---

# DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX UTILISÉS POUR SONDER LA LUMINESCENCE

---

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental qui nous a permis d'obtenir les résultats présentés dans les prochains chapitres. La première partie décrit la chaîne laser Aurore du CELIA, produisant les impulsions laser qui nous ont permis d'exciter l'échantillon. Nous discuterons des différentes parties de la chaîne, avec quelques détails techniques sur certains points, comme la forme du spectre avant amplification, ou la correction des aberrations optiques induites par la propagation de l'impulsion laser dans la chaîne.

Dans la deuxième partie, nous donnerons les processus permettant, à partir des impulsions laser, de générer les différentes énergies de photon utilisées dans nos expériences, à partir d'effets non linéaires dans les cristaux, ou dans les gaz à partir de la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Nous ferons une description simplifiée du rayonnement synchrotron comme source de rayonnement impulsionnel dont la gamme d'énergie de photons s'étend de l'infrarouge aux rayons X. Nous détaillerons le synchrotron SOLEIL situé en banlieue parisienne, où ont été effectuées les mesures de luminescence induites par des photons de 1 keV, que nous présenterons dans le chapitre V. Nous focaliserons le discours sur la ligne Métrologie, ligne avec laquelle nous avons effectué ces expériences.

Dans la dernière partie, nous détaillerons les dispositifs de mesure des photons de luminescence utilisés lors des différentes expériences. Nous décrirons brièvement la partie spectromètre, avec l'utilisation soit d'une caméra CCD intensifiée, soit d'un photomultiplicateur. Nous nous attarderons ensuite sur la mesure de cinétiques de luminescence, soit par un dispositif électronique basé sur la technique start-stop et un photomultiplicateur rapide, soit par l'utilisation du mélange de fréquences entre une impulsion laser et la luminescence dans un cristal non linéaire.

### II.1 La chaîne laser Aurore du CELIA

La chaîne laser Aurore du CELIA est basée sur la technique CPA (*Chirped Pulse Amplification* ou Amplification à Dérive de Fréquence [Strickland 85]) avec comme

matériau laser le saphir dopé au titane. Le principe de la technique CPA consiste à étirer les impulsions fournies par un oscillateur femtoseconde pour abaisser l'intensité crête, de manière à limiter les effets non-linéaires, modifiant l'aspect du faisceau, et pouvant provoquer à terme l'endommagement des cristaux amplificateurs. Il est possible de montrer que l'amplification d'une impulsion laser est la plus efficace lorsque la fluence de l'impulsion à amplifier est de l'ordre de  $1 \text{ J.cm}^{-2}$ .

Pour déterminer une limite "raisonnable" d'intensité laser pouvant être appliquée sur le cristal, il est défini une quantité appelée *puissance critique*, au delà de laquelle l'autofocalisation du faisceau par effet Kerr l'emporte sur la diffraction naturelle du faisceau, menant au final à la dégradation du milieu si le faisceau est suffisamment petit (filamentation, puis endommagement).

La puissance critique est définie par [Fibich 00] :

$$P_{crit} = \frac{0,148 \lambda^2}{n_0 n_2}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'impulsion laser,  $n_0$  l'indice du milieu considéré, et  $n_2$  son indice non-linéaire. Les cristaux amplificateurs sont à base de saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nous négligeons l'effet du dopage ici par mesure de simplicité). Pour le saphir, nous trouvons  $n_0 = 1,76^1$  pour  $\lambda = 800 \text{ nm}^2$ , et  $n_2 = 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{W}^{-1}$  [Major 04]. De ces valeurs nous en déduisons une puissance critique de 1,8 MW. Pour des impulsions de 10 fs, la puissance critique est atteinte pour une énergie de 18 nJ par impulsion. Une méthode plus rigoureuse de détermination des effets non linéaires consiste à calculer l'accumulation de ces effets sur la phase du champ laser durant la propagation de l'impulsion lumineuse dans le matériau. Nous rappelons que l'indice de réfraction d'un matériau possédant une non-linéarité d'ordre 3 peut s'écrire  $n(I) = n_0 + n_2 I$ , en fonction de l'intensité lumineuse. Du fait de la propagation de l'impulsion laser intense dans des matériaux, l'effet Kerr va introduire des modifications dans la propagation de l'impulsion. Pour estimer ces effets de distortion du front d'onde, il est commode de calculer l'intégrale B, qui est définie par

$$\frac{2\pi}{\lambda} \int n_2 I dl$$

Dans les faits, il est communément admis que cette intégrale ne doit pas dépasser une valeur de 3 radians, de manière à limiter à la déformation de l'impulsion laser, ainsi que la probabilité d'endommager la chaîne. En étirant l'impulsion, l'intensité crête est réduite d'autant, ce qui permet d'augmenter l'énergie pouvant être stockée dans l'impulsion, avant d'endommager les optiques et cristaux de la chaîne.

La figure II.1 présente le schéma de la chaîne laser produisant les impulsions laser utilisées durant cette thèse. La chaîne laser est composée de trois parties. La première partie est constituée d'un oscillateur commercial. Il fournit les impulsions de durée 12 fs à une cadence de 80 MHz, pour une puissance moyenne d'environ 400 mW, soit une énergie par impulsion de 5 nJ. Le spectre des impulsions en sortie d'oscillateur ont une forme en M. Cette forme de spectre permet de limiter le rétrécissement par le gain lors de l'amplification en favorisant l'amplification des

---

1. Nous négligeons l'impact de l'anisotropie du cristal de saphir, dont la valeur est de l'ordre de 0,005.

2. Valeur obtenue sur le site : <http://refractiveindex.info>.

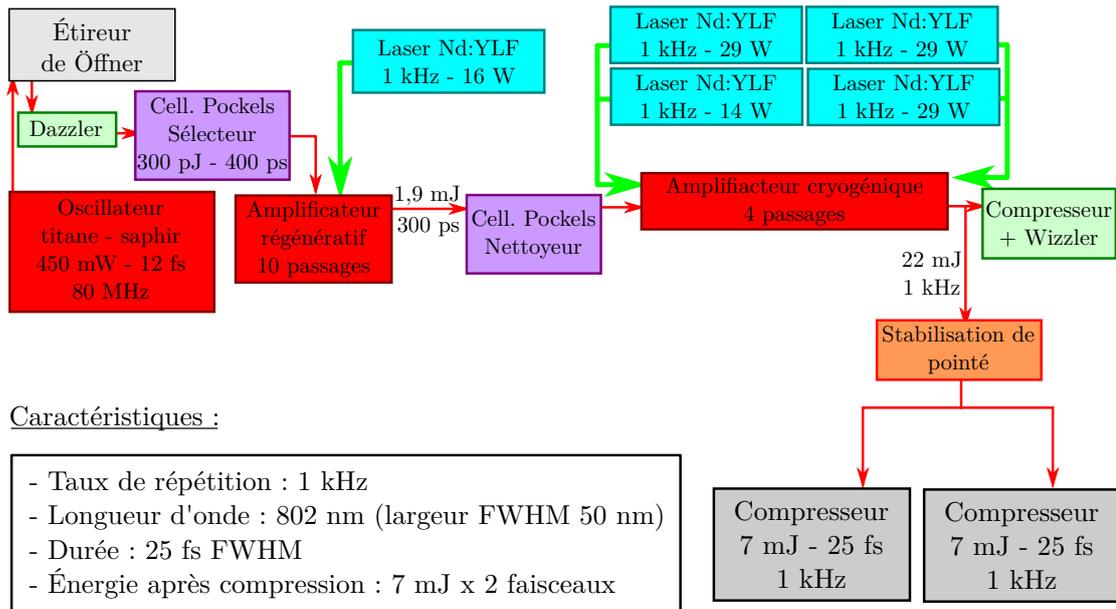


FIGURE II.1 – Schéma de principe de la chaîne laser Aurore du CELIA. À la sortie de la chaîne, le faisceau est séparé en deux parties, fournissant ainsi du faisceau à deux salles expérimentales.

composantes périphériques du spectre. Ainsi, les impulsions obtenues en sortie de chaîne sont plus courtes.

Ces impulsions sont étirées avec un étireur de Öffner pour atteindre une durée d'impulsion aux alentours de 400 ps. Lors des différents passages à travers les cristaux des cellules de Pockels et les cristaux amplificateurs, le faisceau laser acquiert une phase, due à la dispersion des différents matériaux traversés. Le compresseur à réseau permet uniquement d'éliminer les ordres de dispersion les plus faibles. Pour les ordres supérieurs, il est possible de remédier en partie au problème en utilisant un Dazzler, conçu par l'entreprise Fastlite.

Un Dazzler est un cristal acousto-optique, auquel est appliqué des déformations par une onde acoustique de forme contrôlée. Il est nécessaire d'installer un analyseur de phase à la sortie de la chaîne, ici un Wizzler, fabriqué par la même entreprise, dans le but de déterminer la phase à compenser à l'aide du Dazzler. L'utilisation du Dazzler permet d'avoir en sortie le faisceau avec la phase la plus propre possible. Une utilisation supplémentaire du Dazzler est de mettre en forme le spectre des impulsions, notamment en accentuant le profil en forme de M. Ainsi, le rétrécissement par le gain est diminué au maximum, si bien que la durée des impulsions amplifiées n'est pas beaucoup plus longue qu'en sortie d'oscillateur. Un auto-corrélateur est positionné en fin de chaîne, dans le but de mesurer en routine la durée des impulsions en sortie de chaîne.

L'étage suivant effectue une première amplification des impulsions. Il est constitué d'un amplificateur régénératif, dont le gain est très important (de l'ordre de  $10^6$ ). Il s'agit d'une cavité résonnante contenant le cristal amplificateur, qui est pompé par un laser impulsionnel cadencé à 1 kHz. La cellule de Pockels, combinée à un polariseur, sélectionne l'impulsion qui va être amplifiée. Le nombre d'impulsions qui sont sélectionnées dépend de la cadence des lasers de pompe. Dans notre cas, les lasers de pompe ont une cadence de 1 kHz. L'impulsion effectue une dizaine d'allers-retours

dans la cavité avant d'être éjectée de celle-ci par la cellule de Pockels et le polariseur. À la sortie de l'amplificateur, les impulsions possèdent une énergie d'environ 2 mJ, pour une cadence de 1 kHz.

Entre l'amplificateur régénératif et l'amplificateur cryogénique, le faisceau passe à travers un nettoyeur. Un nettoyeur consiste en une cellule de Pockels et un polariseur, analogue au dispositif en entrée de l'amplificateur régénératif. Le but du nettoyeur est d'éliminer les impulsions parasites situées autour de l'impulsion principale, et dues aux réflexions parasites sur le polariseur permettant l'entrée et la sortie de l'impulsion de l'amplificateur régénératif. Grâce à ce dispositif, le contraste entre l'impulsion principale et les impulsions parasites est bien plus important.

Les impulsions sont ensuite dirigées dans le dernier étage d'amplification, constitué d'un amplificateur multi-passages. Le cristal amplificateur est maintenu à température cryogénique via un cryostat à circuit fermé d'hélium. Cette disposition supplémentaire possède deux buts. Le premier est d'effectuer un refroidissement efficace du cristal, qui est soumis à un pompage très intense par quatre lasers de pompe pour une puissance de pompage totale de 60 W. Le deuxième intérêt de ce refroidissement est que le cristal de saphir possède une conductivité thermique 100 fois plus importante à basse température [Ple 07]. De plus, pour cette gamme de température, l'effet d'une variation de température sur l'indice de réfraction est plus faible. Il s'en suit que les effets optiques dus à la thermique sont fortement réduits. Le refroidissement du cristal est beaucoup plus efficace, ce qui autorise un pompage plus important, et par conséquent une amplification plus grande des impulsions laser. Les impulsions passent quatre fois dans le cristal. À la sortie du dernier étage d'amplification, les impulsions possèdent une énergie de 22 mJ. À la sortie de la chaîne laser se trouve un dispositif de stabilisation du pointé de faisceau. Il est constitué d'une caméra disposée derrière un miroir. L'image est traitée par un programme informatique, qui calcule le barycentre du faisceau. Le programme transmet au moteurs du miroir situé en amont les mouvements à effectuer pour que ce barycentre soit dans la zone demandée par l'utilisateur.

Le faisceau laser est ensuite séparé en deux puis est dirigé dans les salles d'expériences. Chaque salle est équipée d'un compresseur constitué de deux réseaux dont le but est d'introduire une dispersion négative à même de compenser la dispersion introduite par l'étireur de Öffner. Après compression, le faisceau possède une énergie de 7 mJ par impulsion avec une durée de 25 fs. Avant la compression, il est possible de contrôler l'énergie envoyée dans le compresseur par l'utilisation d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur. La lame permet de varier le rapport d'intensité des deux composantes de polarisation, composantes séparées ensuite par le cube. Cette variation d'intensité est effectuée lorsque les impulsions sont longues, pour ne pas les allonger inutilement.

Après compression, une séparatrice permet de séparer le faisceau et utiliser les deux stations expérimentales installées dans la salle Aurore 3. Une partie des expériences menées dans la salle ne nécessite qu'une petite partie du faisceau. De cette manière, nous avons pu allonger le temps de disponibilité du faisceau pour l'expérience. Nos expériences nécessitent d'utiliser plusieurs énergies de photon. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le gap de l'oxyde de zinc est environ de 3,4 eV. Avec les impulsions laser à 800 nm, l'excitation nécessitera plusieurs photons. Si maintenant nous voulons effectuer une excitation à un photon, nous devons générer des photons dont l'énergie est supérieure au gap, soit supérieure à 3,4 eV.

Nous allons voir maintenant comment générer ces photons à l'aide des cristaux non linéaires.

## II.2 Génération de troisième harmonique par effet non linéaire dans un cristal

À la sortie de la chaîne laser, nous avons des impulsions de photons dont la fréquence centrale est située à 800 nm, soit une énergie de photon de 1,55 eV. Cela n'est pas suffisant pour permettre une excitation à un photon dans l'oxyde de zinc (dont le gap est de 3,4 eV). Pour remédier à ce problème, il est donc nécessaire de produire des photons d'énergie plus importante.

La première solution consiste à utiliser les propriétés non-linéaires des cristaux, lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement de forte intensité. Ces intensités sont facilement accessibles avec des impulsions femtosecondes amplifiées. Dans notre cas, nous avons utilisé le beta-borate de Barium (BBO) pour générer la seconde et troisième harmonique du laser. Nous avons accès à des énergies de photon de 3,10 eV et 4,66 eV respectivement. Durant cette thèse, nous avons principalement utilisé la troisième harmonique, de manière à être bien au dessus du gap. Les photons de seconde harmonique ne sont pas assez énergétiques pour autoriser une transition à un photon dans l'oxyde de zinc. Deux procédures expérimentales existent pour générer la troisième harmonique du laser. La première consiste à générer directement la troisième harmonique via un effet du troisième ordre. La deuxième méthode passe par l'intermédiaire de la seconde harmonique, et n'emploie que des effets du deuxième ordre. La première a l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre expérimentalement.

### II.2.1 Génération de troisième harmonique par effet non-linéaire du troisième ordre

Il est possible de générer la troisième harmonique du faisceau laser directement par effet non linéaire du troisième ordre. Toutes les formules sont obtenues pour une onde plane monochromatique. Cette simplification permet de montrer dans un cas simple les premières difficultés rencontrées dans l'utilisation des cristaux non-linéaires. Nous ajouterons ensuite les effets dus à l'aspect impulsionnel de l'onde laser. Soit  $E(t)$  un champ laser incident sur le cristal. Dans le cristal, la polarisation non linéaire d'ordre 3 est proportionnelle au cube du champ laser externe :

$$P^{(3)} \propto \chi^{(3)} E^3(t)$$

où  $E(t)$  est le champ incident, et  $\chi^{(3)}$  la susceptibilité non linéaire du troisième ordre. Cette écriture suppose plusieurs hypothèses :

- Nous sommes loin de toute résonance, ce qui suppose que la réponse du cristal est instantanée, et que la susceptibilité peut être considérée comme une constante,
- La susceptibilité du troisième ordre est isotrope, c'est à dire que ce n'est plus un tenseur de rang 4 mais un scalaire.

La deuxième hypothèse permet de ne pas avoir d'expressions très lourdes du fait des différentes sommations. Par contre, pour des calculs plus rigoureux et quantitatifs, par exemple pour estimer l'efficacité de génération, il serait nécessaire de prendre

en compte cette anisotropie. Le lecteur désireux d'en savoir plus peut se reporter sur les ouvrages de référence [Boyd 03], ainsi que les articles de revue comme [Nikogosyan 91], traitant par exemple de la génération de seconde harmonique dans le cristal de BBO. Les calculs restent les mêmes, seuls le nombre de termes à prendre en compte est plus important dans le cas d'un effet du troisième ordre.

Décomposons le champ électrique en ses composantes complexes :

$$E(t) = \frac{1}{2} (\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t))$$

La polarisation s'écrit :

$$P^{(3)} \propto \chi^{(3)}(\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t))^3$$

En développant le terme au cube, il apparaît des termes oscillant à la fréquence triple de l'onde fondamentale, termes correspondant au triplage de fréquence.

Pour que ce processus soit efficace, il est nécessaire de satisfaire des conditions d'accord de phase [Boyd 03], qui pour la génération de troisième harmonique sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_{THG} &= \omega + \omega + \omega = 3\omega \\ \mathbf{k}(\omega_{THG}) &= 3\mathbf{k}(\omega) \end{aligned}$$

La première condition sur les fréquences provient de la conservation de l'énergie. En utilisant l'image du photon, trois photons de fréquence  $\omega$  "fusionnent" pour créer un photon de fréquence  $3\omega$ . La deuxième condition d'accord de phase traduit la conservation de l'impulsion des photons mis en jeu lors du processus. En utilisant la relation  $\mathbf{k}(\omega) = \frac{n(\omega)\omega}{c}$ , la condition d'accord de phase devient une relation sur les indices aux deux longueurs d'onde :

$$n(\omega_{THG}) = n(\omega)$$

Cette condition sur les indices peut être réalisée de deux manières différentes. La première consiste à trouver des conditions de température et de pression pour lesquelles est satisfaite l'égalité des indices. Il s'agit d'un accord de phase *non-critique*. La deuxième manière ne peut être utilisée que dans le cas des cristaux anisotropes. Elle consiste à utiliser la différence d'indice vu par l'onde lumineuse en fonction de sa polarisation et de l'orientation du cristal. Dans ce cas, il s'agit d'un accord de phase dit *critique*. Les deux techniques possèdent des avantages et inconvénients :

- Dans le cas de l'accord de phase non-critique, l'angle du cristal est un critère moins important, ce qui permet de limiter la sensibilité du système aux vibrations. En revanche, la nécessité de contrôler finement la température du cristal nécessite un dispositif de contrôle assez lourd.
- Pour l'accord de phase critique, tout se passe à température ambiante. Aucun contrôle des propriétés du cristal n'est absolument nécessaire, simplifiant la mise en œuvre expérimentale. La contrainte sur l'angle peut cependant poser des problèmes de stabilité du système à long terme.

Dans notre cas, Nous avons utilisé l'accord de phase critique, de mise en œuvre plus aisée, durant cette thèse.

Dans le cas du BBO, nous sommes en présence d'un milieu anisotrope uniaxe. Il est caractérisé par deux indices : l'indice ordinaire  $n_o$  et extraordinaire  $n_e$ . Un faisceau lumineux verra par conséquent deux indices différents suivant sa polarisation, et la manière dont est taillé le cristal. Supposons que l'onde soit polarisée linéairement, et que le cristal soit taillé et positionné de telle sorte que cette onde voit l'indice ordinaire du cristal. Pour espérer satisfaire la condition d'accord de phase, il est nécessaire que l'onde de troisième harmonique voit l'indice extraordinaire, de manière à pouvoir adapter l'indice vu par l'onde de troisième harmonique dans le but de satisfaire la condition d'accord de phase. Dans le cas d'un cristal uniaxe, les surfaces des indices sont des ellipsoïdes de révolution. L'indice  $n$  vu par l'onde extraordinaire ne dépend que de l'angle  $\theta$  entre l'axe optique du cristal<sup>3</sup> et le vecteur d'onde de l'onde extraordinaire de telle sorte que :

$$\frac{1}{n(\theta)^2} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2}$$

Le défaut principal de l'utilisation d'un effet du troisième ordre est la faible valeur de la susceptibilité associée. Dans le cas du BBO, la valeur de susceptibilité du troisième ordre est de l'ordre de  $10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$  [Banks 99], dépendant de la composante du tenseur. En comparaison, la valeur de susceptibilité du second ordre est de l'ordre de  $10^{-12} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$  [Nikogosyan 91]. Il est par conséquent plus raisonnable de cumuler des effets du second ordre, en commençant par générer la seconde harmonique, puis en sommant les deux faisceaux.

## II.2.2 Considérations expérimentales sur le triplage de fréquence par cumulation d'effets du seconde ordre

Un dispositif tripleur de fréquence est donc le plus souvent constitué de deux cristaux non linéaires. Certains points nécessitent d'introduire le fait que nous allons utiliser un laser impulsif dans nos expériences. Nous allons par conséquent introduire simplement ces aspects lorsque le besoin s'en fait sentir.

Le premier cristal de BBO est taillé à un angle permettant de satisfaire les conditions d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique avec un cristal positionné perpendiculairement au faisceau incident. Le second est taillé de telle sorte que l'accord de phase pour la sommation de fréquence entre l'impulsion fondamentale et l'impulsion de seconde harmonique se fasse lorsque le cristal est perpendiculaire aux faisceaux.

Deux phénomènes doivent être pris en compte lors de l'élaboration du tripleur :

- Dans le cas de processus de type I, l'onde fondamentale et de seconde harmonique sont de polarisation orthogonales.
- Les deux ondes n'ont pas la même vitesse de groupe dans le cristal. Ce point est important pour l'utilisation du tripleur avec un laser impulsif car il

---

3. L'axe optique d'un cristal anisotrope uniaxe est la droite passant par les deux points où les ellipsoïdes ordinaire et extraordinaire se coupent. Si le vecteur d'onde de l'onde lumineuse est colinéaire à cette droite, il n'y aura pas d'anisotropie, et l'onde verra un seul indice quel que soit sa polarisation.

y aura un délai entre les impulsions fondamentale et de seconde harmonique à la sortie du premier cristal.

Pour le premier point, La sommation de fréquence entre les deux faisceaux doit prendre en compte cet aspect (l'angle d'accord de phase n'est pas le même). Dans le cas où la sommation de fréquences est de type I, pour lequel l'angle d'accord de phase est simple à calculer, il faut modifier la polarisation d'un des deux faisceaux pour avoir à nouveau une polarisation parallèle entre les deux faisceaux.

Pour le deuxième point, pour les matériaux à dispersion normale (le BBO en fait partie) les longueurs d'onde les plus grandes possèdent la vitesse de groupe la plus grande<sup>4</sup>. L'impulsion fondamentale se déplacera plus vite dans le cristal que l'impulsion de seconde ou troisième harmonique, et sera en avance. Il faut donc retarder l'impulsion fondamentale par l'ajout d'un élément optique. Nous verrons comment compenser le délai entre les deux ondes dans le paragraphe suivant.

Dans le cas des impulsions femtosecondes, la dispersion du cristal entraîne un effet supplémentaire nommé GVD<sup>5</sup>, entraînant un élargissement temporel des impulsions lors de la traversée d'un milieu matériel. Cette contrainte supplémentaire nécessite de limiter l'épaisseur de matériau traversé pour garder des impulsions suffisamment courtes. Cette limitation dans l'épaisseur de matériau traversé a pour conséquence directe de limiter l'efficacité de conversion du faisceau fondamental. Dans le cas d'un accord de phase parfait il est possible de montrer [Boyd 03] que l'intensité du champ généré par l'effet non linéaire augmente linéairement avec l'épaisseur du cristal de génération. Il y a par conséquent un compromis à trouver entre la durée d'impulsion souhaitée et l'énergie requise pour les expériences.

Cet exposé ne traite que du cas où tous les faisceaux sont colinéaires entre eux<sup>6</sup>. Si nous ajoutons un angle entre les différents faisceaux, de nouvelles possibilités et contraintes apparaissent. Du fait de considérations expérimentales, ce type de mélange est utilisé pour la détection de luminescence par mélange de fréquences. Nous discuterons plus en détail de ces effets dans le paragraphe consacré à ce type de réalisation.

Deux montages ont été utilisés lors de cette thèse pour la génération de troisième harmonique. Le premier montage utilise une ligne à retard pour l'impulsion infra-rouge. De plus, la polarisation de l'impulsion fondamentale est tournée à ce moment là de manière à avoir les deux polarisations parallèles, et ainsi effectuer une sommation de fréquences de type I. Le deuxième montage utilise un cristal anisotrope pour effectuer la compensation de délai. Le montage avec une ligne ne posant aucun problème conceptuel ou technique, nous allons nous attarder sur le montage à lame compensatrice.

---

4. La vitesse de groupe représente la vitesse de l'énergie transportée par l'impulsion, et est inversement proportionnelle à la variation de l'indice avec la longueur d'onde. Pour une description plus complète de cette notion, voir par exemple [Born 99]

5. Pour *Group Velocity Dispersion*, soit la dispersion de vitesse de groupe [Born 99]. Pour des impulsions larges spectralement, les différentes longueurs d'onde ne possèdent pas la même vitesse de groupe. Cette différence a pour conséquence un étalement temporel des composantes spectrales de l'impulsion laser.

6. En toute rigueur, il est nécessaire de prendre en compte le fait que les ondes ordinaires et extraordinaires ont un angle, appelé *walk-off angle*, dû à l'anisotropie du cristal (voir par exemple [Born 99])

### II.2.3 Compensation de délai par l'anisotropie d'un cristal

Du fait de la différence de vitesse de groupe entre le faisceau fondamental et de seconde harmonique, il est nécessaire d'introduire un délai pour le faisceau fondamental. Nous allons utiliser les propriétés d'anisotropie d'un cristal pour cela. En effet, dans un cristal anisotrope uniaxe, le faisceau de polarisation ordinaire voit un indice  $n_o^\omega$  ne dépendant pas de l'orientation du cristal. Le faisceau de polarisation extraordinaire voit un indice  $n^{2\omega}(\theta)$  dépendant de l'orientation du cristal. La condition nécessaire à la possibilité de compensation est l'existence d'un angle  $\theta$  pour lequel  $n^{2\omega}(\theta) < n^\omega$ <sup>7</sup>. Cette condition restreint le choix au cristaux uniaxes, pour lesquels  $n_e < n(\theta) < n_o$ . Expérimentalement, nous avons utilisé une lame de calcite de 15 mm d'épaisseur. Du fait de l'utilisation des deux indices du cristal, les polarisations des deux faisceaux doivent être orthogonales. Il est par conséquent nécessaire d'utiliser un accord de phase type I, pour lequel les deux champs sont de polarisation orthogonales.

Le délai introduit par le cristal de BBO entre l'impulsion fondamentale et l'impulsion de seconde harmonique est donné par :

$$\Delta\tau = L \times GVM \quad (\text{II.1})$$

où  $L$  est la longueur de cristal traversée, et  $GVM$  est un acronyme signifiant *Group Velocity Mismatch*. Dans toute cette partie, nous simplifierons le discours en négligeant les effets supérieurs de la dispersion, notamment la GVD. La  $GVM$  entre les deux impulsions s'écrit donc :

$$GVM = \frac{1}{v_g(\omega_1)} - \frac{1}{v_g(\omega_2)} \quad (\text{II.2})$$

avec  $v_g(\omega) = \frac{c}{n(\omega) + \omega \frac{dn(\omega)}{d\omega}}$  la vitesse de groupe de l'impulsion laser dans le matériau. Dans le BBO, la  $GVM$  entre le fondamental et la seconde harmonique, à l'angle d'accord de phase, est de 188 fs.mm<sup>-1</sup><sup>8</sup>.

La lame demi-onde utilisée pour remettre les polarisation rouge et bleu colinéaires introduit elle aussi un délai entre les deux impulsions. Nous devons pré-compenser ce délai en augmentant l'épaisseur de calcite utilisée. Il est à noter que tous ces cristaux vont augmenter la durée d'impulsion, du fait de la dispersion de vitesse de groupe. Dans l'optique de la génération de troisième harmonique pour exciter à un photon un cristal, la durée d'impulsion n'est pas déterminante, car l'excitation à un photon ne dépend pas de la durée d'impulsion (voir chapitre I, section I.6.3, paragraphe ii)). De plus, l'élargissement introduit reste raisonnable dans le sens où l'impulsion laser aura une durée d'impulsion largement inférieure à la picoseconde<sup>9</sup>. Pour d'autres applications par contre, ce montage ne sera clairement pas le plus adapté.

Dans cette section, nous avons décrit les phénomènes permettant de générer des photons dont l'énergie autorise un excitation à un photon. Néanmoins, l'énergie cinétique des excitations reste relativement faible, de l'ordre de 1 eV dans le cas de

7. En toute rigueur, il faut appliquer la condition sur les vitesses de groupe, et non uniquement les indices.

8. Cette valeur est déterminée à partir des équations de Sellmeier, et de la définition de la vitesse de groupe.

9. Une mesure de la durée de l'impulsion de troisième harmonique a donné une valeur de l'ordre de 300 fs.

ZnO. Pour générer des photons de plus grande énergie, nous serons vite limités par l'absorption des différents cristaux. De plus, l'efficacité de génération du processus chute rapidement avec l'ordre du processus. Pour outrepasser ces limites, nous utilisons un processus extrêmement non-linéaire : la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

## II.3 Génération de photons de 20 à 50 eV par génération d'harmoniques d'ordre élevé

La génération d'harmoniques d'ordre élevé est un processus fortement non-linéaire qui a lieu lors de l'interaction entre la matière (dans la majorité des cas un gaz rare) et une impulsion laser intense et courte. De cette interaction est produit un rayonnement cohérent dont la gamme d'énergie de photons s'étend dans l'extrême ultra-violet (noté XUV ou EUV). Ce phénomène a été découvert séparément par McPherson et al. [McPherson 87], ainsi que Ferray et al. [Ferray 88]. À partir d'une impulsion laser intense dont le spectre est centré sur une longueur d'onde dans le visible ou le proche infrarouge, il est possible de générer des photons dans la gamme XUV<sup>10</sup>, dépendant des conditions de génération, conditions que nous étudierons plus en détail plus loin dans la section.

La première partie est consacrée à une description du processus avec l'aide d'un modèle semi-classique. Le discours s'appuiera en grande partie sur différentes thèses, dans lesquelles le lecteur pourra trouver des informations plus complètes. Dans la deuxième partie sera décrit le dispositif utilisé durant cette thèse pour générer et utiliser ces harmoniques pour l'excitation des échantillons.

### II.3.1 Description du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé par le biais d'un modèle semi-classique à trois étapes

Dans notre cas, le milieu de génération est un gaz rare, l'argon, à basse pression. Le premier modèle utilisé pour décrire ce phénomène à l'échelle de l'atome a été présenté par P. Corkum [Corkum 93], et se décompose en trois étapes. Un schéma représentant ces 3 étapes est présenté en figure II.2.

Dans un premier temps, l'atome est ionisé par le champ laser. Du fait des intensités crête élevées, de l'ordre de  $100 \text{ TW/cm}^2$  ( $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ ), la barrière de potentiel est abaissée par le champ laser. L'électron peut traverser la barrière par effet tunnel. L'électron dans le continuum est accéléré par le champ laser. Il revient ensuite sur l'atome parent et peut être capturé par celui-ci. Cette capture entraîne l'émission d'un photon d'énergie égale à la somme de l'énergie cinétique accumulée par l'électron dans le continuum et du potentiel d'ionisation de l'atome parent.

L'énergie cinétique maximale qu'il peut acquérir est  $E_{max} = I_p + 3,17 U_p$ , avec  $U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega_0}$  le potentiel pondéromoteur, et  $I_p$  le potentiel d'ionisation de l'atome constituant le milieu. L'instant d'ionisation détermine l'énergie qu'acquiert l'électron dans le continuum, et par conséquent l'énergie du photon émis lors de la re-

---

10. L'extrême ultraviolet est la gamme d'énergie de photon comprise entre la gamme UV et les rayons X, soit entre 10 et 124 eV.

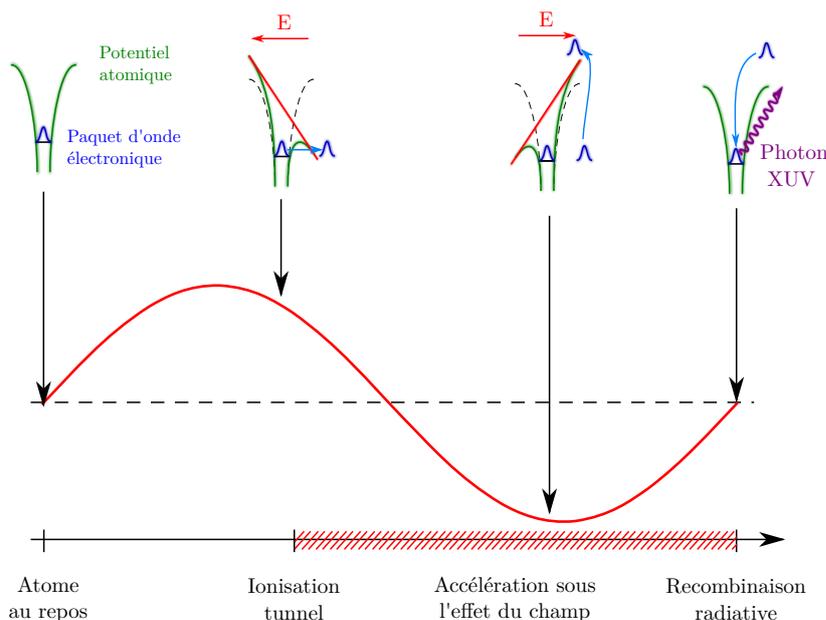


FIGURE II.2 – Schématisation du modèle à trois étapes régissant la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Ce schéma s'applique à chaque maximum du champ laser, pour lesquels le champ est suffisamment intense pour abaisser la barrière de potentiel à laquelle est soumise l'électron, et permettre ainsi à l'électron de la traverser par effet tunnel.

combinaison. Une discussion plus fournie sur ce modèle a été faite dans les thèses de Julien Higuët [Higuët 10] et Charles Handschin [Handschin 13], effectuées au laboratoire. Il existe aussi un modèle totalement quantique du processus de génération d'harmoniques, proposé par Lewenstein et al. [Lewenstein 94]. Il permet de compléter les informations provenant du premier modèle semi-classique. Une discussion de ce modèle se trouve aussi dans les deux thèses précédemment citées.

Le processus se répète à chaque maximum du champ laser, c'est-à-dire tous les demi-cycles optique. Du fait de cette répétition, le spectre en énergie des photons émis est formé d'harmoniques du champ laser, donnant le nom au processus, et séparées de deux fois l'énergie du photon laser. Le milieu étant centro-symétrique, seules les harmoniques impaires peuvent être détectées. La figure II.3 présente un exemple typique de spectre harmonique.

À gauche est représenté le spectre harmonique, où chaque pic est séparé de deux fois la fréquence laser. À droite est représenté la correspondance dans le domaine temporel du processus de génération, où chaque pic correspond à une impulsion XUV générée à chaque extremum du champ laser. Trois régimes de génération sont présents :

- Pour les harmoniques basses, le régime est perturbatif, l'intensité du pic d'émission harmonique décroît rapidement avec l'ordre harmonique,
- Pour les harmoniques plus élevées, l'intensité du pic est à peu près constante. Cette zone porte le nom de plateau,
- À la fin du plateau, l'intensité harmonique décroît brutalement. Cette position porte le nom de coupure, et est liée à l'énergie maximale que peut acquérir l'électron dans le continuum.

La dépendance de la fréquence de coupure avec l'intensité laser et sa longueur d'onde

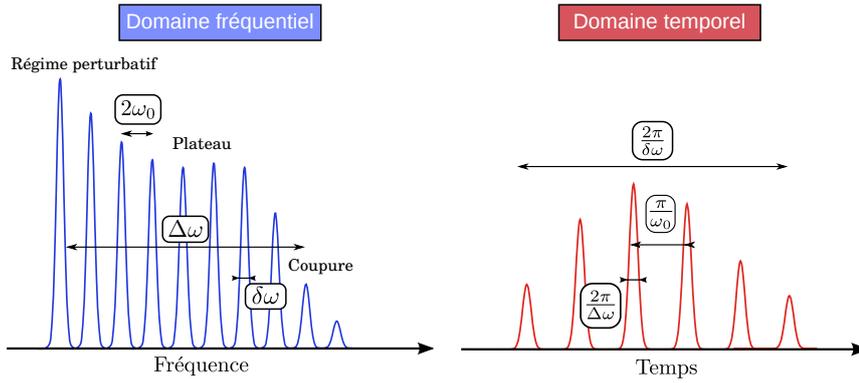


FIGURE II.3 – Schéma représentant le spectre d'harmoniques généré dans un gaz. La figure est tirée du manuscrit de thèse de Charles Handschin [Handschin 13].

permet, dans des conditions favorables, de générer des photons dont l'énergie peut dépasser la centaine d'eV [Schmidt 12]. Dans notre cas, nous sommes limités expérimentalement à des énergies de photons de l'ordre de 50 eV (limitation provenant non seulement du gaz et de la longueur d'onde de génération, mais aussi du monochromateur XUV).

Dans le modèle semi-classique ci-dessus, nous avons considéré implicitement que la polarisation du faisceau laser est linéaire. En effet, pour que l'électron puisse recombiner avec l'ion parent, il est nécessaire que le champ laser ionisant l'atome soit polarisé ainsi. Dans le cas contraire, l'électron subit une dérive et ne revient plus sur l'ion parent. En utilisant le modèle quantique, l'étalement du paquet d'onde électronique permet d'avoir un léger recouvrement avec l'ion malgré l'ellipticité laser. Néanmoins, le paquet d'onde électronique dans le continuum ne revient pas exactement à son point de départ. L'intégrale de recouvrement entre le paquet d'onde incident et l'état de l'ion diminue à mesure que l'ellipticité laser augmente. La probabilité de recombinaison sera par conséquent plus faible, d'où en découle un signal harmonique moins important.

Expérimentalement, nous avons un milieu d'interaction constitué d'un grand nombre d'atomes émetteurs. Dans le cas d'un milieu macroscopique (une cellule de gaz par exemple), il est nécessaire de prendre en compte la propagation du faisceau laser et du faisceau harmonique dans le milieu générateur. Les harmoniques d'ordre élevé étant un rayonnement cohérent, un accord de phase entre l'impulsion laser et les harmoniques doit être atteint [Balcou 97]. Un problème supplémentaire par rapport à la génération de seconde et troisième harmoniques apparaît dans ce cas. Du fait que les photons générés ont une énergie élevée, ils ionisent facilement l'air, ou le gaz générateur, ou à défaut sont efficacement absorbés. Ces photons là sont perdus, ce qui entraîne la nécessité de travailler sous vide. De plus, cela limite aussi la longueur du milieu générateur, qui sinon réabsorbe fortement le rayonnement harmonique. Si le champ laser est trop intense, le milieu sera complètement ionisé, et le rendement global de génération sera réduit. Dans le cas général, plus la lentille utilisée possède une grande distance focale, plus le milieu générateur peut être long, car le champ laser sera suffisamment intense sur une plus grande distance. Cela nécessite par contre une énergie par impulsion plus grande. La pression de gaz dans le milieu doit, pour limiter la réabsorption, être plus basse lorsque le milieu est plus long. Il existe par conséquent un optimum de pression de gaz pour la génération d'harmoniques

[Constant 99]. Enfin, l'accord de phase ne peut être atteint que lorsque le foyer du faisceau laser se situe hors du milieu de génération, pour éliminer le terme de phase de Gouy. Ce terme, provenant du fait que le faisceau laser est un faisceau gaussien, intervient au niveau du foyer du faisceau focalisé par une optique. Il introduit une phase supplémentaire de valeur  $\pi/2$  entre l'onde avant et après le foyer. Il s'ensuit que les milieux situés avant et après le foyer émettent en opposition de phase à cause de cela, et le rendement de génération chute fortement. Une description plus détaillée de ces phénomènes se trouve dans la thèse de Julien Higuët [Higuët 10].

Nous avons décrit le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé comme une source de photons cohérente, de durée brève, et dont l'énergie de photon peut potentiellement être très élevée. À titre d'exemple, pour une intensité lumineuse dans le milieu de  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , une longueur d'onde fondamentale de 800 nm, dans de l'argon<sup>11</sup>, l'énergie maximale des photons émis serait de 54 eV. L'utilisation d'un tel rayonnement comme source d'excitation est rendu difficile par la nécessité que la propagation doit se faire exclusivement sous vide secondaire ( $p < 10^{-5}$  mbar). La section suivante décrit la mise en œuvre expérimentale de cette source en vue d'une excitation de nos échantillons.

### II.3.2 Dispositif expérimental pour la génération d'harmoniques

Lors de cette thèse, nous avons utilisé la génération d'harmoniques comme source de photons énergétiques, sans utiliser ses propriétés de cohérence temporelle. Du fait des gammes d'énergie utilisées, il est nécessaire de travailler sous vide durant toute la propagation des photons. En effet, nous sommes dans une gamme d'énergie de photon où l'air, et tous les matériaux en général, sont fortement absorbants<sup>12</sup>. Toute la ligne de lumière est donc maintenue sous vide secondaire, pour assurer une bonne transmission des photons de la zone de génération jusqu'à l'échantillon. La mise en place de cette ligne de lumière a fait l'objet d'une thèse au CELIA, soutenue par Nikita Fedorov [Fedorov 08].

La ligne de lumière se compose de trois parties (voir figure II.4).

La première partie est composée de l'enceinte de génération. Le faisceau est focalisé par une lentille de focale  $f = 1500$  mm, située avant le hublot d'entrée de la ligne. Juste avant cette lentille est placé un iris permettant de contrôler la taille du faisceau infrarouge. La position de la lentille est réglable, de manière à optimiser le signal de génération d'harmoniques en fin de ligne. Le système utilisé pour amener le gaz dans la zone d'interaction est constitué d'une cellule remplie de gaz, percée par le faisceau laser. L'inconvénient de la cellule est que les parois doivent être souvent remplacées. L'avantage de ce système est que l'alignement est simplifié, car il suffit de retrouver le trou initial.

D'autres systèmes peuvent être utilisés. Il est possible de remplacer la cellule par un capillaire dans lequel on injecte le gaz. Par rapport à la cellule, le capillaire permet d'avoir un milieu générateur potentiellement plus long, mais est beaucoup plus difficile à aligner que la cellule. Le capillaire est aussi sensible au mouvement

11. Le potentiel d'ionisation de l'argon est tabulé à la valeur de 15,76 eV.[Kramida 14]

12. Pour les cristaux, le gap le plus grand, et ainsi la limite d'absorption la plus haute, est de 13,6 eV, pour LiF [Chaney 71]. Dans le cas de O<sub>2</sub>, l'énergie d'ionisation est de 12,1 eV, tandis que pour N<sub>2</sub>, son énergie d'ionisation est de 15,6 eV.[Kramida 14]

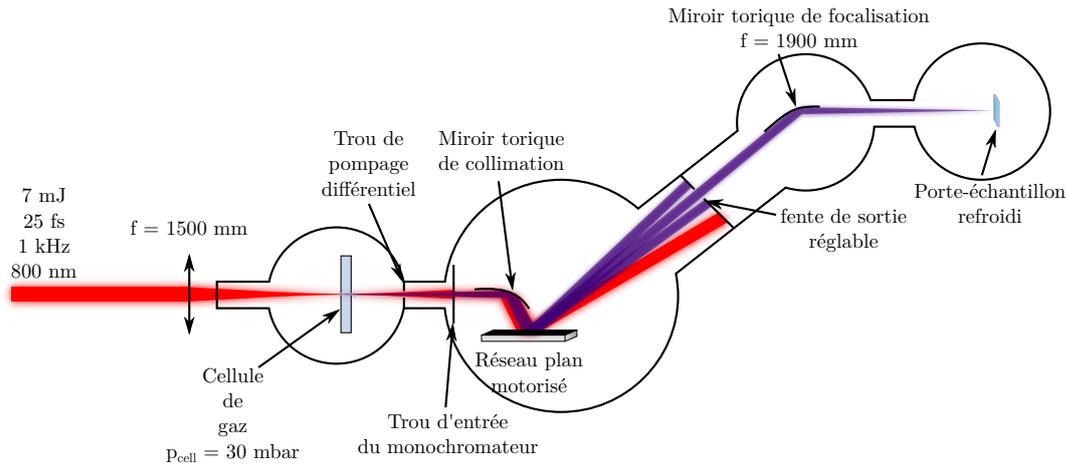


FIGURE II.4 – Schéma de la ligne de lumière utilisée pour la générations d'harmoniques d'ordre élevée avec pour but les mesures de photoluminescence. Les harmoniques sont générés, dispersées et refocalisées sur l'échantillon, le tout sous vide secondaire ( $p \simeq 10^{-6}$  mbar).

possibles du faisceau. Il est aussi possible de remplacer la cellule par un jet de gaz sous pression, avec le renfort dans la majorité des cas d'une vanne impulsienne pour limiter la consommation de gaz. Les avantages de ce système sont la possibilité d'avoir une densité de gaz beaucoup plus élevée dans la zone d'interaction que les autres systèmes, ainsi que l'absence de toute pièce pouvant être endommagée par le laser. L'inconvénient est que la vanne, nécessaire pour avoir de bonnes conditions de génération, est onéreuse à l'achat et à l'entretien.

Lors du processus de génération, toutes les harmoniques sont générées dans la même direction. Nos expériences nécessitent d'avoir une certaine finesse spectrale. Il est par conséquent nécessaire d'utiliser un dispositif pour éliminer les gammes d'énergie non voulues. Le système installé est un monochromateur à réseau dispersant spatialement les harmoniques, couplé à une fente de sortie pour sélectionner la zone spectrale voulue. Le réseau utilisé est un réseau plan en réflexion possédant 480 traits/mm. Pour augmenter le coefficient de réflexion du réseau, une couche de platine a été déposée dessus. Le maximum d'efficacité du réseau se situe entre 20 et 50 eV, fixant la limite en terme d'énergie de photon. Du fait de la focalisation, le faisceau harmonique diverge en sortant de la zone de génération. Il est par conséquent nécessaire de le collimater pour ensuite le diffracter sur le réseau. Pour cela, nous utilisons un miroir d'or de forme torique éclairé sous incidence rasante<sup>13</sup>. Un autre miroir torique est utilisé pour refocaliser le faisceau harmonique après la fente de sortie du monochromateur. Ce miroir est installé sur une platine permettant de manipuler ses différents degrés de liberté sous vide, pour avoir le foyer le plus propre possible.

L'alignement de la ligne de lumière fait appel à plusieurs caméras. La première visualise la cellule de génération, disposant d'un trou sur le côté pour laisser pas-

13. Toutes les optiques utilisées doivent être sous incidence rasante, pour avoir un coefficient de réflexion assez fort. De plus, hormis avec l'utilisation miroirs multi-couches, toute réflexion sur une optique loin de l'incidence entraîne l'absorption des photons par l'optique.

ser le faisceau lors de l'alignement. La deuxième caméra se situe au niveau du trou d'entrée du monochromateur. La troisième se situe au niveau de la fente de sortie du monochromateur. Les parois jouxtant la fente sont recouvertes d'une poudre lumineuse, pour observer visuellement la présence du rayonnement harmonique. La dernière caméra est située au niveau de l'échantillon. Lors de la phase de réglage du miroir torique de focalisation, l'échantillon est remplacé par une poudre de iodure de césium dopée au thallium, possédant un bon rendement de luminescence. Cela permet de visualiser le faisceau harmonique, et ainsi corriger les défauts de focalisation du miroir. Il est à noter que lors du travail avec le réseau à l'ordre 1, le rayonnement harmonique est dispersé spatialement. Cette dispersion a pour conséquence que le faisceau sur l'échantillon ne sera pas circulaire, mais sous forme d'une ligne.

Dans certains cas, la monochromatisation du faisceau harmonique n'est pas nécessaire, l'échantillon pouvant avoir une réponse similaire dans tout le domaine d'énergie couvert. Nous pouvons utiliser toutes les harmoniques en plaçant le monochromateur à l'ordre zéro. Dans ce cas, un filtre d'aluminium est placé dans le trajet du faisceau, pour couper le rayonnement infrarouge se propageant avec le faisceau harmonique.

Pour mesurer et optimiser la génération d'harmoniques, nous utilisons un photomultiplicateur (PM) sans fenêtre<sup>14</sup>, qui doit être maintenu sous vide pour pouvoir fonctionner. Ce PM est positionné juste après le miroir torique de focalisation, et permet, via un programme Labview, de mesurer le spectre harmonique en balayant la longueur d'onde de sortie du monochromateur. La figure II.5 présente un spectre mesuré.

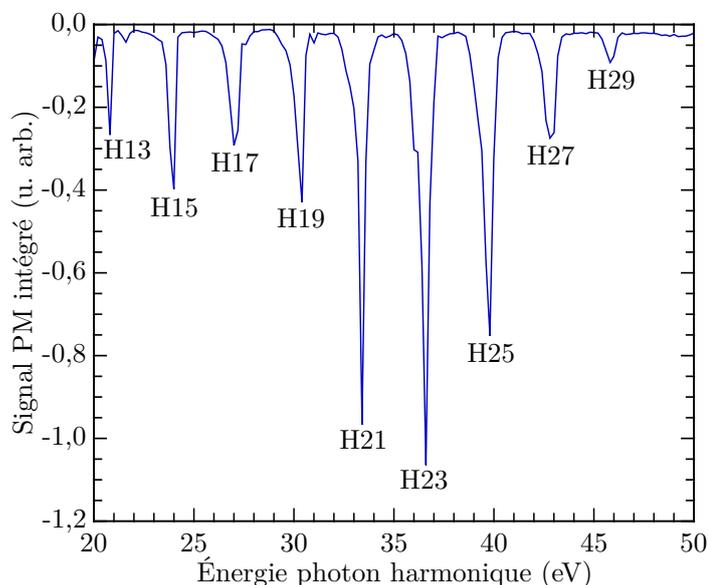


FIGURE II.5 – Spectre harmonique mesuré avec le photomultiplicateur en sortie de ligne de lumière. Le gaz de génération est de l'argon à une pression de 30 mbar, avec une ouverture d'iris de 10 mm et une énergie de faisceau avant iris de 7 mJ. Le décalage entre la valeur donnée par la position des harmoniques sur la courbe, et la formule  $E_{ph}^{(q)} = qE_{ph}^{(IR)}$  vient de la calibration du monochromateur.

14. La photocathode d'un PM classique est remplacée dans ce genre de détecteur par une dynode métallique, dont la sensibilité au rayonnement visible est bien plus faible.

Nous observons que la ligne a un rendement de génération maximal pour l'harmonique 23 ( $E_{ph} = 35,8$  eV). La procédure d'optimisation du flux de photon utilise le photomultiplicateur, avec le monochromateur positionné pour laisser passer cette harmonique. La procédure est la suivante :

- Une fois la cellule percée, augmenter l'énergie incidente au maximum avec l'atténuateur situé avant le compresseur. Il est nécessaire d'attendre ensuite la thermalisation des réseaux du compresseur.
- Commencer par régler l'iris pour augmenter au maximum le signal PM, la pression de gaz se situant aux alentours de 30 mbar.
- Une fois le maximum atteint, vérifier que la position de la lentille est la bonne. Un bon signal de départ permet d'être plus sensible à ce paramètre. Si la lentille doit être déplacée, il faut ensuite optimiser à nouveau l'ouverture de l'iris.
- La pression optimale de gaz peut fluctuer d'un jour à l'autre, notamment en raison de la dégradation des parois de la cellule. À chaque modification de la pression de gaz, il faut optimiser l'ouverture de l'iris.
- Enfin, il peut s'avérer nécessaire de modifier la compression des impulsions laser, pour atteindre le rendement maximum. L'énergie en entrée de salle peut aussi être trop importante dans certains cas. Pour chaque modification, l'ouverture optimum de l'iris avant la lentille de focalisation est susceptible de changer.

Le paramètre le plus important dans l'optimisation du signal harmonique est l'ouverture de l'iris, car il modifie en fait plusieurs paramètres en même temps :

- La taille du faisceau dans la zone d'interaction,
- L'énergie infrarouge envoyée dans le milieu et par voie de fait, l'intensité laser dans la zone de génération.

Dans les faits, la procédure d'optimisation est itérative, le point de fonctionnement optimum étant la combinaison de tous ces paramètres.

Le processus de génération d'harmoniques permet de générer des photons dans la gamme XUV, inaccessible avec les cristaux non linéaires. Nous sommes néanmoins limités à des photons de quelques dizaines d'eV. Avec des laser dont la longueur d'onde est plus grande, ainsi qu'avec un gaz dont le potentiel d'ionisation est plus élevé, comme le néon ou l'hélium, il est possible d'atteindre des énergies de photon de plusieurs centaines d'eV [Popmintchev 12]. Néanmoins, le dispositif est assez contraignant. De plus, nous n'avons pas en notre possession de laser émettant dans l'infrarouge moyen. Pour avoir une source de photons impulsionnelle dans la gamme X, au delà de 100 eV, nous nous sommes tournés vers le rayonnement synchrotron. Nous allons maintenant décrire ce rayonnement, ainsi que l'installation où nous avons effectuée une campagne de mesures, le synchrotron SOLEIL.

## II.4 Génération de photons dans la gamme X : le rayonnement synchrotron

Lors de cette thèse, une campagne expérimentale au synchrotron SOLEIL a été menée, pour effectuer des mesures de spectres et de cinétiques de luminescence pour des énergies de photon allant de 100 eV à 2 keV. Cette campagne s'est vite concentrée sur une gamme d'énergie plus restreinte, aux alentours de 1 keV.

Nous allons décrire brièvement le phénomène physique à l'origine du rayonnement synchrotron. Nous aborderons ensuite les principales caractéristiques et limites du rayonnement synchrotron, dans le cadre particulier d'études de luminescence. Nous exposerons enfin la mise en œuvre expérimentale de ce rayonnement, avec en particulier les caractéristiques techniques du synchrotron SOLEIL.

### II.4.1 Le rayonnement synchrotron

La première source historique d'impulsions courtes de photons de grande énergie est le rayonnement synchrotron. Le rayonnement synchrotron provient de l'accélération que subit une charge électrique, par exemple un électron, du fait de l'interaction avec un champ électromagnétique extérieur. Prenons un faisceau d'électrons monocinétique de vitesse  $\mathbf{v}$ . Le vecteur densité de courant est défini par la relation  $\mathbf{j} = -e\rho\mathbf{v}$  avec  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C, et  $\rho$  la densité d'électrons du faisceau. À partir des équations de Maxwell, il est possible de montrer que l'électron peut émettre un rayonnement électromagnétique si  $\frac{d\mathbf{j}}{dt} \neq 0$ , lorsque la densité de courant n'est pas constante dans le temps. Cela se produit lorsque l'électron subit une accélération linéaire, ou suit une trajectoire non rectiligne. Lorsque les électrons possèdent une vitesse proche de la vitesse de la lumière, grâce à l'effet Doppler relativiste, le rayonnement émis par l'électron est concentré dans la direction de propagation de la particule, permettant ainsi d'obtenir un faisceau faiblement divergent. Historiquement, le rayonnement synchrotron est au départ une nuisance pour les accélérateurs de particules, car du fait de la conservation de l'énergie, l'énergie perdue par les électrons à émettre un rayonnement entraîne une diminution de leur énergie cinétique. Si rien n'est fait, le paquet d'électrons finit par s'arrêter. Il faut par conséquent placer des accélérateurs linéaires dans un anneau pour compenser cette perte. De plus, il est nécessaire d'ajouter des éléments permettant de remettre en forme le paquet d'électrons. Il aura fallu attendre un certain temps pour voir émerger des installations dédiées à l'utilisation de ce rayonnement.

Dans les synchrotrons modernes, les électrons sont remplacés par des positrons. La raison à ce changement est que les positrons interagissent moins que les électrons avec le vide résiduel régnant dans l'accélérateur. En pratique, le fonctionnement d'une installation à rayonnement synchrotron (que nous appellerons simplement synchrotron par la suite) comme SOLEIL est le suivant : Un paquet de positrons (ou "bunch") est généré à partir d'un paquet d'électrons interagissant avec une cible. Ce paquet est accéléré une première fois dans un accélérateur linéaire, aussi appelé linac. C'est dans cet accélérateur que le paquet est mis en forme pour générer un rayonnement court dans le temps, et avec le maximum de brillance possible. De plus, la mise en forme permet de limiter les pertes d'éléments dont la vitesse est trop éloignée de la vitesse de fonctionnement imposée par l'anneau.

Le bunch arrive dans un premier anneau appelé "booster". Dans cet anneau, le paquet est accéléré au point d'atteindre une énergie cinétique de plusieurs GeV ( $1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$ ) par positron dans les accélérateurs modernes. C'est dans cet anneau que l'accélération est la plus importante, pour atteindre la vitesse de fonctionnement du synchrotron, avec les dernières mises en forme du paquet. Ce processus de création et accélération de paquets est exécuté plusieurs fois dans le cas d'un fonctionnement de l'installation en mode multi-paquets.

Une fois l'énergie cinétique "de fonctionnement" atteinte, le bunch est injecté dans

l'anneau de stockage, fait de sections droites et d'aimants de courbure. L'anneau de stockage est semblable au booster, si ce n'est que sa taille est beaucoup plus importante. Dans l'anneau de stockage, le paquet de positrons subit des déflexions à chaque dipôle magnétique de manière à suivre une trajectoire proche d'un cercle. C'est à ces déflexions qu'est produit le rayonnement synchrotron. Le nombre de déflexions que subit le paquet définit le nombre de lignes de lumière pouvant être bâties sur l'anneau de stockage. L'émission de rayonnement étant consécutive d'une perte de vitesse, le paquet est ensuite ré-accélééré entre chaque déflexion. De plus, dans les installations les plus modernes comme SOLEIL, d'autres éléments sont présents :

- Des aimants correcteurs, chargés de corriger les "aberrations" du paquet. Il y en a deux différents : les quadripôles et les sextupôles magnétiques. Ils mettent en forme le paquet de manière à compenser les distorsions dues à la propagation dans l'anneau. Pour cela, un contrôle fin du champ magnétique par ces éléments magnétiques complexes est effectué,
- Des dispositifs permettant d'améliorer l'émission de rayonnement par rapport aux simples dipôles magnétiques. Deux dispositifs existent : les onduleurs et les "wigglers". Les deux dispositifs servent à imprimer un mouvement sinusoïdal au paquet, mais leur conception entraîne une grande différence sur le résultat final. Le "défaut" de la présence de ces dispositifs est une limitation quant à la gamme spectrale accessible par rapport aux lignes utilisant simplement un dipôle magnétique<sup>15</sup>.

Une description plus complète de ces différents éléments peut être obtenue dans la documentation présente sur le site du synchrotron SOLEIL. La figure II.6 présente une image d'artiste d'une installation à rayonnement synchrotron typique.

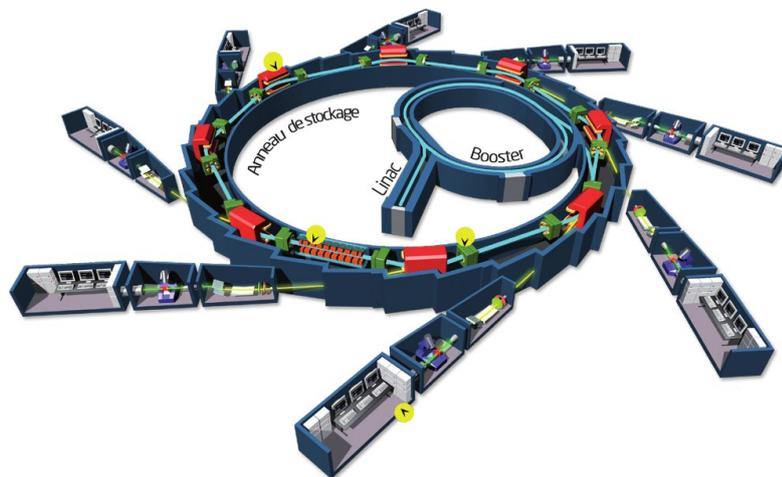


FIGURE II.6 – Schéma de principe d'une installation à rayonnement synchrotron. D'après la documentation en ligne disponible sur le site du synchrotron SOLEIL.

Le rayonnement synchrotron possède des propriétés très utiles aux différentes expériences (gamme spectrale accessible, brillance de la source, stabilité), faisant

15. La limitation tient surtout au fait que seules quelques fréquences d'émission sont amplifiées par les dispositifs, la modification de cette fréquence étant relativement lente (modification de la distance entre les aimants, modification de l'amplitude du champ magnétique...).

qu'il est utilisé dans des installations dédiées du même nom. Nous allons maintenant passer en revue les différentes caractéristiques de ce rayonnement.

### II.4.2 Caractéristiques du rayonnement synchrotron

La première caractéristique du rayonnement synchrotron est un spectre extrêmement large, qui s'étend de l'infrarouge jusqu'au X-durs (de 1 eV à plusieurs dizaines de keV). Le spectre n'est pas structuré, car il provient de l'accélération des charges libres, qui n'est pas quantifiée. Cette caractéristique n'est plus vraie dans le cas où la ligne utilise un dispositif de type onduleur ou wiggler. En effet, ces dispositifs fonctionnent comme des amplificateurs<sup>16</sup> de rayonnement. Ils n'amplifient qu'un peigne de fréquences correspondant aux harmoniques d'une fréquence fondamentale dont la valeur est fixée par les caractéristiques de l'onduleur. Comme dit plus haut, il est possible de modifier la fréquence lumineuse amplifiée. Le spectre électromagnétique couvert par ces systèmes est par conséquent restreint.

La deuxième caractéristique est une durée d'impulsion lumineuse brève, de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. Elle est reliée à l'extension spatiale du bunch, qui doit être suffisamment gros pour être mis en forme correctement, et pour avoir suffisamment de photons à chaque déflexion.

La troisième caractéristique est une cadence de répétition élevée. Ce taux est fixé par le temps que met un paquet à faire le tour de l'anneau de stockage, multiplié par le nombre de paquets en train de tourner dans l'anneau. Dans notre cas, nous n'avons utilisé que le mode à un paquet, pour lequel le taux de répétition est de 1 MHz. Le problème du mode multi-paquet est que le taux de répétition est parfois trop grand par rapport au temps de relaxation de la luminescence. Cette cadence de répétition trouve tout son intérêt lors des mesures de cinétique par le temps d'arrivée des photons (section II.5.2). Nous sommes en mesure de mesurer des cinétiques avec une bonne statistique en quelques minutes, contre plusieurs heures dans le cas de l'excitation laser à 1 kHz pour les cas les plus extrêmes.

Les caractéristiques du rayonnement sont intimement liées à l'anneau de stockage, ainsi que la gamme spectrale pour laquelle a été optimisée la ligne de lumière utilisée pour les expériences. Nous allons décrire maintenant le synchrotron SOLEIL, ses caractéristiques techniques, ainsi que celles de la ligne Métrologie, qui nous a accueilli pendant la semaine d'expériences.

### II.4.3 Le synchrotron SOLEIL et la ligne Métrologie

Le synchrotron SOLEIL se trouve en région parisienne, sur le plateau de Saclay. La figure II.7 est une photographie du bâtiment renfermant l'ensemble de l'installation, la partie associée aux électrons (le linac, le booster et l'anneau de stockage) et les lignes de lumières sur lesquelles sont menées les expériences.

Du côté de l'accélérateur de particules, les caractéristiques sont les suivantes (caractéristiques trouvées sur le site du synchrotron SOLEIL) :

16. Le terme « amplification » est inexact dans le sens où le champ magnétique ne communique pas d'énergie aux particules. L'amplification provient de l'interférence entre le rayonnement émis en chaque point, l'énergie est concentrée dans le peigne de fréquences au lieu d'être diluée sur toute la gamme spectrale.



FIGURE II.7 – Photographie du synchrotron SOLEIL. Le bâtiment circulaire renferme l'installation elle-même.

- Le linac accélère les charges générés par un canon à électron<sup>17</sup>, et une cible « de conversion ». Les positrons passent d'une énergie assez basse (de l'ordre de 200 keV par particule) à une énergie de 110 MeV (leur vitesse est proche de  $c$ ), grâce à une série de générateurs d'ondes EM haute fréquence, les klystrons ;
- Dans le booster, qui est un synchrotron de taille réduite par rapport à l'anneau de stockage, les particules gagnent encore en énergie, passant de 110 à 2750 MeV, l'énergie de fonctionnement du synchrotron, là encore grâce à des klystrons. Le booster fait 157 m de longueur,
- L'anneau de stockage, dans lequel le bunch circule en permanence, fait 354 m de diamètre. Du fait de sa conception, l'anneau de stockage peut permettre la mise en place simultanée de 43 lignes de lumière.

Avec des particules d'énergie 2,75 GeV, l'énergie de coupure pour les photons émis se trouve dans la gamme des rayons X durs, aux alentours de 40 keV. Suivant les lignes de lumière, certaines gammes d'énergie de photon ne sont tout simplement pas utilisées, car les technologies permettant la mise en œuvre de ces gammes d'énergie varient énormément.

Du fait de l'interaction avec le vide résiduel, le courant dans l'anneau, et par conséquent l'intensité lumineuse émise, diminue au cours du temps. Sur les installations modernes, comme SOLEIL, des charges sont réinjectés en continu dans l'anneau pour compenser les pertes. À titre d'exemple, dans le cas du régime de fonctionnement à un paquet à SOLEIL, le courant à l'intérieur de l'anneau est de 15 mA. Dès que le courant chute en-dessous de cette valeur, des positrons sont automatiquement injectés dans l'anneau. Grâce à cet ajout constant de particules, l'installation peut fonctionner en continu pendant plusieurs jours.

Penchons nous maintenant sur la ligne Métrologie. Cette ligne est située sur un aimant de courbure. Il s'agit par conséquent d'une ligne "à dipôle", pour lequel le rayonnement reçu est un rayonnement synchrotron "classique", par rapport aux lignes utilisant un onduleur. La gamme d'énergie de photon couverte s'étend de 5 à 40000 eV. La ligne est décomposée en deux sous lignes, une pour les rayons X mous

17. Canon basé sur l'application d'une tension de 90 kV sur une plaque de tungstène

(de 30 à 1800 eV), et une pour les X tendres et durs (de 100 à 40000 eV). Nous avons utilisé durant la campagne la sous-ligne pour les rayons X mous (de 30 à 1800 eV).

Cette ligne est constituée d'un premier monochromateur destiné à couper les gammes d'énergie non utilisées. Un deuxième monochromateur plus performant en terme de résolution spectrale est ensuite utilisé. Ce monochromateur est motorisé, la source de rayonnement est donc facilement accordable en énergie de photons à l'expérience menée. Le but de la ligne étant d'utiliser un rayonnement aussi monochromatique que possible dans des applications de métrologie pour les éléments optiques, deux types de filtres sont utilisées. Le premier est à base d'éléments réflecteurs (3 matériaux différents pour les miroirs sont utilisés), tandis que le deuxième est à base de feuilles minces de différents matériaux (Aluminium, Cobalt ...). Les deux filtres sont motorisés pour un contrôle centralisé de l'ensemble de la ligne. La finesse spectrale de la ligne peut atteindre une valeur de 10000 dans certaines gammes d'énergie.

La mesure du flux de photons incidents se fait grâce à l'utilisation d'une photodiode calibrée sur l'ensemble de la gamme spectrale. Cette ligne est située sur un aimant de courbure, le flux de photons est par conséquent relativement faible, de l'ordre de  $10^{10}$  à  $10^{11}$  photons par seconde pour une résolution spectrale meilleure que 1 eV. Du fait du taux de répétition (1 MHz) en mode « un paquet », chaque impulsion est formée de  $10^4$  à  $10^5$  photons. Du fait du nombre de photons incidents extrêmement faible, les excitations primaires créées par chaque photon sont toujours isolées. Il est à noter que cette ligne est normalement dédiée à la caractérisation d'éléments optiques dans la gamme X, ainsi qu'à des mesures relevant de la métrologie, comme des mesures de calibration de détecteurs, la source étant étalonnée en absolu. Elle est dotée d'un goniomètre pour la mesure de réflectivité, de diffraction d'éléments optiques. Il existe malgré tout une sortie, permettant de greffer une enceinte à vide après le goniomètre, et permettant d'effectuer d'autres mesures, telles celles que nous avons effectuées.

Nous venons de décrire dans cette section les principales caractéristiques du rayonnement synchrotron, ainsi que celles de l'installation nous ayant permis d'effectuer les mesures de photoluminescence sous excitation par rayons X effectuées durant cette thèse. Nous avons parlé jusqu'à maintenant de toutes les sources que nous avons utilisées, mais pas de la détection des photons relatifs à la relaxation des excitons. Nous allons maintenant décrire les différents détecteurs utilisés pour obtenir les résultats des chapitres III, IV, et V.

## II.5 Dispositifs de mesure de la luminescence induite par excitation laser

Dans cette partie nous allons décrire les dispositifs expérimentaux utilisés pour la mesure des spectres et des cinétiques de luminescence présentées dans les chapitres suivants. Nous verrons dans un premier temps les détails concernant la mesure des spectres de luminescence à l'aide d'un spectromètre à réseau, et d'une caméra CCD intensifiée, puis nous parlerons de la mesure des cinétiques de luminescence par deux méthodes complémentaires.

### II.5.1 Mesure de spectres de luminescence – Caractéristiques techniques principales du spectromètre

La mesure des spectres de luminescence est la première étape de l'étude des échantillons. Elle permet de savoir à quelles longueurs d'onde sont émis les photons. Lors de ces mesures, nous n'avons aucune information dynamique sur le système, seulement sur les voies de relaxation radiative des excitations. Ces mesures permettent aussi de comparer les mesures obtenues à celles effectuées dans d'autres études publiées dans la littérature. Elles permettent ainsi d'estimer si l'échantillon est de qualité suffisante.

La mesure de spectre s'appuie sur un élément dispersif, ici un réseau de diffraction. La lumière dispersée est ensuite focalisée sur le détecteur. L'ensemble fente d'entrée, réseau et détecteur à la sortie forme le spectromètre. Le spectromètre utilisé lors de nos expériences est un spectromètre TRIAX 190 fabriqué par Jobin-Yvon. Il est doté d'une fente d'entrée réglable en largeur, d'un barillet motorisé composé de trois réseaux, et de deux voies de sortie. Les réseaux pouvant être utilisés sont les suivants :

- Un réseau possédant 1200 traits/mm, blazé à l'ordre 1 à 250 nm
- Un réseau possédant 300 traits/mm, blazé à l'ordre 1 à 250 nm
- Un réseau possédant 300 traits/mm, blazé à l'ordre 1 à 500 nm

La première voie de sortie sert à la mesure de spectres à l'aide d'une caméra. Elle est par conséquent dépourvue de fente de sortie. La caméra utilisée est une caméra CCD intensifiée Andor iStar, refroidie par un module Peltier et un système de circulation d'eau fermé. L'intensifieur permet de détecter des signaux très faibles, impossibles à détecter avec une caméra classique, au détriment dans certains cas de la quantité de bruit "vu" par le détecteur (lumière parasite, bruit électronique, thermique ...). Elle est montée sur un support mobile permettant de la positionner dans le plan focal image du spectromètre. Le réglage de la position se fait à l'aide d'une lampe spectrale de mercure. La caméra est dans le plan focal lorsque la raie est la plus fine possible. Un compromis a été fait, de manière à avoir une résolution suffisante sur toute la longueur du détecteur. La résolution spectrale obtenue avec la fente d'entrée fermée à 10  $\mu\text{m}$  est de 0,3 nm à la longueur d'onde de 365,015 nm (une des longueurs d'onde d'émission d'une lampe à mercure), ce qui correspond à une résolution en énergie de 1,8 meV.

La deuxième voie de détection est utilisée pour les cinétiques de luminescence, dont le principe de mesure est détaillé dans le paragraphe suivant. Cette voie possède une fente de sortie. Le spectromètre fonctionne par conséquent comme un monochromateur, qui permet de sélectionner la longueur d'onde transmise au détecteur. La résolution spectrale accessible sur cette voie peut être mesurée en balayant les longueurs d'onde avec le réseau motorisé. La mesure avec les fentes d'entrée et de sortie fermées à 10  $\mu\text{m}$  nous donne la résolution maximale accessible. Cette résolution est semblable à celle obtenue sur l'autre voie, de l'ordre de 0,3 nm à la longueur d'onde de 365,015 nm, soit 1,8 meV.

Une extension est présente à l'entrée du spectromètre pour collecter le signal de luminescence. Il permet de connecter une fibre optique à l'entrée du spectromètre. La sortie de la fibre est conjuguée à la fente d'entrée. L'avantage de ce système est la simplicité d'alignement du spectromètre, ainsi que la robustesse de cet alignement.

L'entrée de la fibre est connectée à un objectif<sup>18</sup> sous vide qui conjugue la position de l'échantillon et l'entrée de la fibre. Cette fibre possède une bonne transmission dans l'UV, jusqu'à 200 nm.

Nous avons deux possibilités pour la mesure des cinétiques de luminescence de notre échantillon. La première méthode consiste en une mesure du temps d'arrivée des photons sur le détecteur, aussi nommée *technique start-stop*.

## II.5.2 Principe de la mesure de cinétiques par le temps d'arrivée des photons

La mesure de cinétiques par la technique start-stop utilise la résolution temporelle du détecteur<sup>19</sup> utilisé pour reconstruire la cinétique. Dans notre cas, nous utilisons un photomultiplicateur (PM) rapide. Ce PM possède un temps de réponse à une excitation impulsionnelle qui est de l'ordre de 40 ps à mi-hauteur. Pour arriver à ces temps très courts, les dynodes présentes dans les PM classiques ont été remplacées par une série de galettes de microcanaux pour amplifier le signal de photoélectrons. Le principe de la mesure de cinétiques par le temps d'arrivée est détaillé en figure II.8.

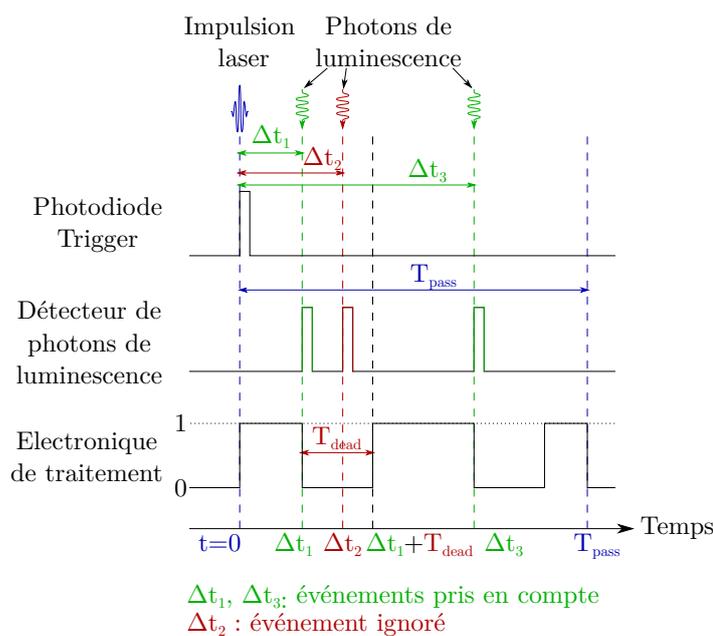


FIGURE II.8 – Schéma de principe de la mesure de cinétiques par le temps d'arrivée des photons. Le temps mort de l'électronique d'acquisition correspond au temps pris par celle-ci pour calculer le temps d'arrivée de l'impulsion électronique à l'échelle picoseconde. Elle ne peut pas compter durant ce temps mort. Le photon rouge est par conséquent perdu.

Elle nécessite l'emploi d'une référence de temps qui déclenche l'ouverture de la chaîne d'acquisition. À l'arrivée d'un premier photon sur le détecteur, celui-ci émet

18. Cet objectif consiste en une paire de lentilles en silice UV, la première collimant le faisceau de luminescence, la deuxième focalisant le faisceau sur la fibre.

19. Le dispositif utilisé restreint l'utilisation à un détecteur "0D", tel qu'une photodiode, ou un photomultiplicateur.

une impulsion de courant. Cette impulsion passe à travers un amplificateur à grande bande passante (ici 1 GHz). Le signal est ensuite envoyé dans un discriminateur picoseconde. Chaque impulsion électronique dépassant le seuil de discrimination est convertie en une impulsion courte au standard NIM. L'impulsion discriminée est enfin envoyée dans la chaîne de comptage pour y être analysée. Un signal de stop bloque alors l'ensemble de la chaîne. La différence de temps entre la référence et le temps d'arrivée de l'impulsion est converti en un numéro de canal. Durant le calcul du temps d'arrivée de l'impulsion, durant environ 50 ns, la chaîne de comptage reste fermée. Tout photon qui arrive durant ce temps mort n'est pas pris en compte.

Le principal inconvénient de cette technique est la limitation en terme de taux de comptage. Cette technique de mesure suppose que l'impulsion électrique correspond à l'impact d'un seul photon sur le détecteur. Si l'intensité de luminescence sur le détecteur est trop grande, la probabilité d'avoir plus d'un photon par impulsion électrique devient importante, et la mesure n'a plus aucun sens. De plus, si le nombre d'impulsions électriques est trop important, un grand nombre d'entre-elles seront perdues à cause du temps mort, ce qui altère la qualité de la cinétique obtenue. Cet effet de distorsion de la cinétique se manifeste par l'exagération des temps courts, et la cinétique obtenue est ainsi artificiellement plus rapide. Il faut donc garder un taux de comptage raisonnable pour limiter cet effet. En général il est considéré qu'un taux de comptage inférieur à 10% de la fréquence du trigger permet d'avoir une cinétique de bonne qualité. Dans le cas de l'excitation par laser, la fréquence du trigger est de 1 kHz, d'où un taux de comptage maximum de 100 coups par seconde<sup>20</sup>. Pour obtenir une courbe de bonne qualité, il faut attendre plusieurs heures, ce qui peut rendre la méthode délicate à mettre en œuvre si le dispositif expérimental n'est pas stable sur des telles durées.

Une autre limite de cette technique est la résolution temporelle accessible. Il s'agit plus d'une limite inhérente au détecteur, dont la résolution temporelle est de 40 ps, associée à la bande passante de tous les composants électroniques qui vont déformer le signal. Pour augmenter la résolution temporelle, il est nécessaire d'utiliser une autre technique. Deux possibilités se présentent à nous. La première est d'utiliser un système plus rapide, comme par exemple une caméra à balayage de fentes. La deuxième est de ne pas utiliser la résolution temporelle du détecteur, celle-ci pouvant être obtenue par un dispositif optique. Nous allons regarder les possibilités offertes par les deux possibilités.

### **II.5.3 Mesure de cinétiques de luminescence par effet non linéaire dans un cristal**

#### **i) Alternative au système start-stop**

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la limite de résolution du dispositif de mesure de cinétiques par le temps d'arrivée des photons de luminescence provient essentiellement du photomultiplicateur rapide, qui possède une résolution temporelle de 40 ps à mi-hauteur. Si nous voulons améliorer cette résolution, il nous faut utiliser un détecteur plus rapide. Dans ce domaine, le détecteur le plus rapide

---

<sup>20</sup>. Cette limite est en fait dépendante de la durée de vie du signal de luminescence. Si celle-ci est grande, le risque d'avoir un photon détecté pendant le temps mort est plus faible que lorsque la durée de vie est plus courte.

est la caméra à balayage de fente (ou *streak camera*). Le principe de fonctionnement est le suivant :

- De manière analogue à un photomultiplicateur, les photons de luminescence sont convertis en électrons sur la photocathode en entrée de la caméra,
- Les électrons sont accélérés et déviés par un champ électrique créé entre deux plaques à travers une fente,
- Les électrons sont ensuite collectés sur un capteur 2D.

La résolution temporelle provient de la rampe temporelle de tension qui est appliquée aux plaques déviant le faisceau d'électrons au travers de la fente. Il est donc possible de remonter au temps d'arrivée des électrons sur le détecteur grâce au point d'impact des particules sur celui-ci. Dans les meilleures conditions possibles, une caméra à balayage de fente peut atteindre une résolution temporelle de l'ordre de 1 à 2 ps en mono-coup. Il faut noter que l'autre dimension du capteur correspond à l'énergie des électrons. On effectue donc une mesure du spectre d'émission de luminescence résolue en temps à l'échelle picoseconde.

Les principaux inconvénients d'une caméra à balayage de fente sont :

- Son prix, dépassant largement celui d'un PM rapide pour un gain pas forcément important,
- Le signal dont nous voulons connaître la dynamique temporelle doit être suffisamment intense pour qu'il soit détecté (les photons de luminescence sont dilués sur l'axe du temps, et la sensibilité globale de la détection est assez moyenne),
- La calibration temporelle de la caméra peut s'avérer dans certains cas délicate, à cause de la sensibilité du détecteur.

La contrainte de prix rend cette option inaccessible, d'autant qu'elle fait doublon avec l'utilisation de la technique start-stop décrite ci-dessus. De plus, le gain en termes de performances vis à vis de la résolution temporelle n'est pas suffisant pour justifier un tel investissement. Nous sommes donc partis vers une solution optique, permettant de nous affranchir de la contrainte du détecteur.

## ii) Utilisation de l'impulsion laser comme porte optique via un effet non-linéaire

Les impulsions fournies par la chaîne laser sont très courtes (25 fs) par rapport aux dynamiques d'émission de luminescence (quelques picosecondes au mieux). De plus, il est possible de mélanger des photons d'énergie différente si nous respectons des conditions sur l'orientation de l'axe optique du cristal non linéaire par rapport aux ondes lumineuses.

L'idée est de mélanger l'impulsion laser avec la luminescence, et ainsi d'utiliser la brièveté de l'impulsion femtoseconde pour venir échantillonner la cinétique de luminescence. En modifiant l'instant d'arrivée de l'impulsion IR sur le cristal de mélange grâce à une ligne à retard optique, il est ainsi possible de reconstruire la cinétique de luminescence avec une résolution temporelle potentiellement de l'ordre de la durée de l'impulsion IR.

Dans notre cas, nous avons choisi de générer la somme de fréquences entre la luminescence et l'impulsion laser. Ce choix est motivé par les considérations suivantes :

- La somme entre la luminescence et l'impulsion laser entraîne la génération de photons dans une gamme d'énergie quasiment libre de toute émission

parasite, ce qui n'est pas le cas par exemple de la différence de fréquence, dont le résultat est dans le visible ou dans l'infrarouge pour des longueurs d'onde de luminescence dans le visible. Dans le cas de ZnO en particulier, la différence de fréquence entraîne la génération de photons dans le rouge. Nous sommes par conséquent relativement proches des longueurs d'onde laser. La séparation entre le signal et le bruit sera très difficile,

- Une autre possibilité est d'utiliser l'amplification paramétrique. Il s'agit d'un autre type de mélange à trois ondes, où l'impulsion laser jouera le rôle de pompe pour la luminescence. Ainsi plus la luminescence est intense, plus elle sera amplifiée. Le problème majeur est qu'il faut tripler l'impulsion laser pour avoir des photons de pompe de plus grande énergie que les photons de luminescence. Cela rend cette option compliquée à mettre en œuvre expérimentalement, sans parler de la sensibilité aux fluctuations,
- Une troisième alternative existe, faisant appel à la rotation non-linéaire de polarisation dans un cristal [Takeda 00, Arzhantsev 05]. Pour utiliser ce genre de méthode, il faut placer le cristal entre un polariseur et un analyseur croisé. Le passage de l'impulsion laser dans le cristal permet de modifier temporairement ses propriétés par effet Kerr. La luminescence qui est présente en même temps que l'impulsion laser voit sa polarisation légèrement modifiée, si bien qu'elle seule pourra traverser l'analyseur. Du fait d'un manque de temps, nous n'avons pas pu tester cette technique.

Nous avons utilisé une configuration non colinéaire pour la sommation de fréquences, les deux impulsions à mélanger ne se propagent pas dans la même direction. La détermination de l'angle d'accord de phase entre l'impulsion laser et la luminescence est par conséquent plus complexe. Ces conditions s'écrivent :

$$\omega_{laser} + \omega_{lum} = \omega_{somme} \quad (\text{II.3})$$

$$\mathbf{k}_{laser} + \mathbf{k}_{lum} = \mathbf{k}_{somme} \quad (\text{II.4})$$

où les  $\omega_i$  sont les fréquences angulaires des trois ondes, et  $\mathbf{k}_i$  sont les vecteurs d'onde des trois ondes. Ces conditions d'accord de phase permettent de déterminer, avec l'équation de Fresnel de l'indice extraordinaire (voir section II.2), l'orientation du cristal de BBO pour mélanger les deux ondes. Ici, nous ne pouvons pas négliger l'aspect vectoriel de la condition d'accord de phase sur les vecteurs d'onde (configuration non colinéaire).

La raison à l'utilisation d'une configuration où les deux faisceaux ne sont pas colinéaires est que l'intensité de l'impulsion laser est beaucoup plus grande que celle de la luminescence. Dans le cas d'une géométrie colinéaire, il serait nécessaire de séparer deux contributions, dont la plus importante est une nuisance à la détection. Il apparaît par conséquent plus viable d'imposer un angle entre les deux faisceaux pour faciliter cette séparation.

L'angle entre le faisceau laser et la luminescence modifie l'angle d'accord de phase pour mélanger les deux faisceaux. En projetant les vecteurs d'onde sur les axes  $x$  et  $y$  (voir figure II.9), nous obtenons au final l'indice  $n_s^{ac} = (2\pi)^{-1}\lambda_s k_s$  satisfaisant l'accord de phase, ainsi que les angles  $\phi$  et  $\psi$  des deux ondes incidentes par rapport à l'onde somme (voir annexe A pour le calcul complet) :

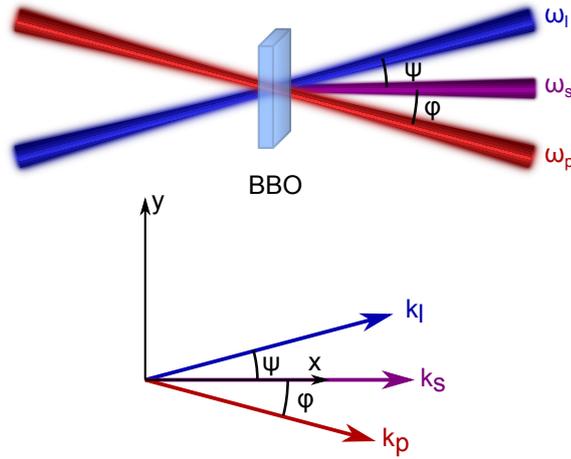


FIGURE II.9 – Schéma représentant la somme de fréquences entre un faisceau de fréquence  $\omega_p$  et un faisceau de fréquence  $\omega_l$  pour générer un faisceau de fréquence  $\omega_s$ . L'axe optique du cristal se situe dans le plan  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  contenant les trois faisceaux.

$$\phi \simeq \frac{k_l}{k_p} \psi \quad (\text{II.5})$$

$$k_s = k_l + k_p - \psi^2 \frac{k_l}{2} \left( 1 - \frac{k_l}{2k_p} \right)$$

avec  $k_l$  le vecteur d'onde du faisceau de luminescence,  $k_p$  le vecteur d'onde de l'impulsion laser, et  $k_s$  le vecteur d'onde de l'onde somme. Les équations II.5 ne sont valables que dans l'approximation des petits angles<sup>21</sup>. Les trois faisceaux sont séparés spatialement, le faisceau de somme est plus proche du faisceau de luminescence (de plus petite longueur d'onde) que du faisceau laser. Il est par conséquent possible de bloquer facilement<sup>22</sup> les longueurs d'onde non voulues, notamment l'impulsion laser qui est très intense par rapport à la luminescence et à la somme de fréquences. Cette partie de l'alignement est cruciale dans le but d'avoir un rapport signal à bruit suffisant. Regardons la mise en œuvre expérimentale de cette technique de mesure.

### iii) Mise en œuvre expérimentale

La figure II.10 présente le dispositif expérimental utilisé. Nous utilisons des impulsions courtes, le mélange n'a par conséquent lieu que lorsque les deux faisceaux arrivent en même temps. La première étape est donc de trouver le délai entre les deux bras. Pour cela, nous utilisons l'impulsion excitatrice diffusée sur le porte échantillon comme signal de luminescence. L'intensité du signal de "luminescence" est plus forte, ainsi que de plus courte durée. Cela nous permet de fixer le zéro de délai entre les deux bras, et de mesurer la résolution temporelle du système de mesure. Le faisceau

21. Ces formules sont valables avec une marge d'erreur relative de  $10^{-3}$  pour des angles inférieurs à  $16^\circ$ .

22. La diffusion du faisceau laser sur une plaque de métal, même anodisée, introduit malgré tout un bruit important dans la mesure si la plaque n'est pas bien positionnée.

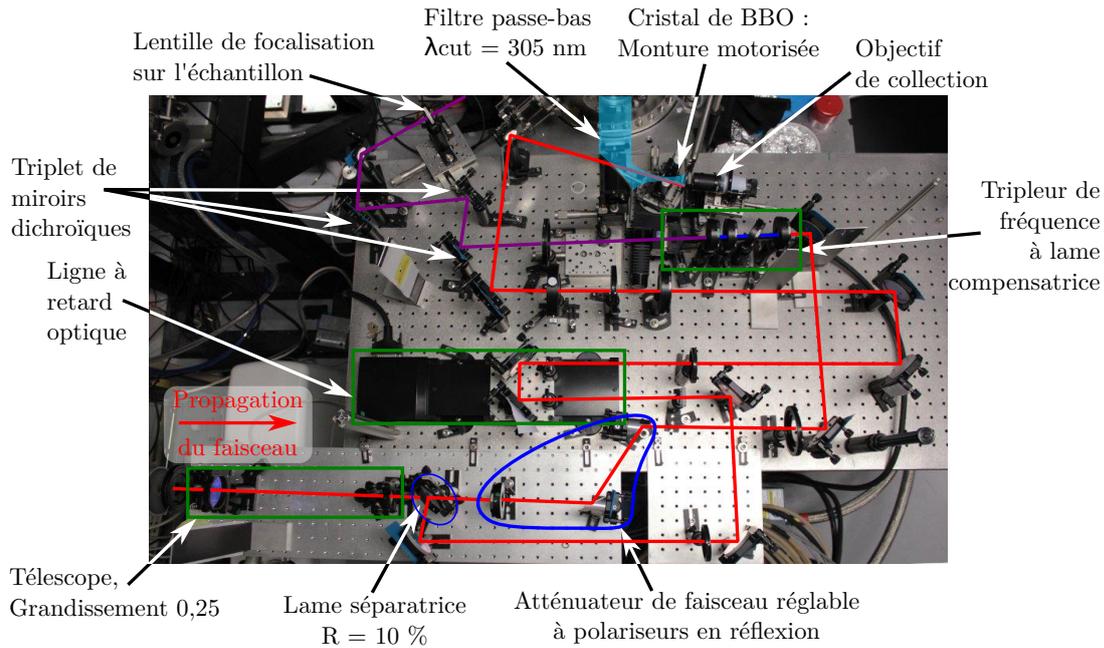


FIGURE II.10 – Dispositif expérimental permettant la mesure de cinétique par la technique du mélange de fréquences.

excitateur est doublé en fréquence, pour atteindre une longueur d'onde de 400 nm. Cela a pour but de faciliter les réglages suivants en positionnant le cristal pour satisfaire l'accord de phase à une longueur d'onde proche de celle utilisée lors du mélange entre la luminescence et l'impulsion laser. La figure II.11 présente une mesure de la cross-corrélation entre les deux bras. La largeur à mi-hauteur du pic est environ de 420 fs, ce qui permet d'envisager la résolution des dynamiques de luminescence les plus courtes. La cross-corrélation est assez longue, comparée à la durée des deux impulsions (au pire 300 fs pour l'impulsion de seconde harmonique). Cela est dû à l'angle entre les deux faisceaux [Fedorov 08]. Une simulation menée par Nikita Fedorov a montré que pour des angles de l'ordre de  $10^\circ$ , soit les angles utilisés dans le dispositif, le signal de cross-corrélation possède une largeur à mi-hauteur proche de 500 fs.

L'angle du cristal trouvé ci-dessus n'est pas exactement l'angle d'accord de phase pour ces conditions, mais il est malgré tout possible de générer un peu de mélange grâce aux intensités crête élevées. Il suffit de placer le cristal à l'angle d'accord de phase pour la génération de troisième harmonique, puis ensuite d'optimiser le signal une fois le zéro de délai trouvé. La superposition spatiale se fait grâce à une feuille de papier colorée, insérée dans un support de cristal vide. Cet alignement n'est pas tout à fait optimal, mais est suffisamment efficace pour obtenir un peu de mélange. L'optimisation finale se fait là aussi avec le signal de somme de fréquences.

Le protocole expérimental est par conséquent le suivant. Tout d'abord, le signal de luminescence est remplacé par la seconde harmonique du laser, pour les raisons précédemment citées. Il faut ensuite :

- À l'aide d'un dispositif de visualisation (une caméra visant le cristal, ou encore une cible à la même position que le cristal), il faut superposer spatialement les deux faisceaux dans le cristal. Cette étape, insuffisante pour obtenir un signal fort, est absolument nécessaire pour espérer au moins trouver le zéro

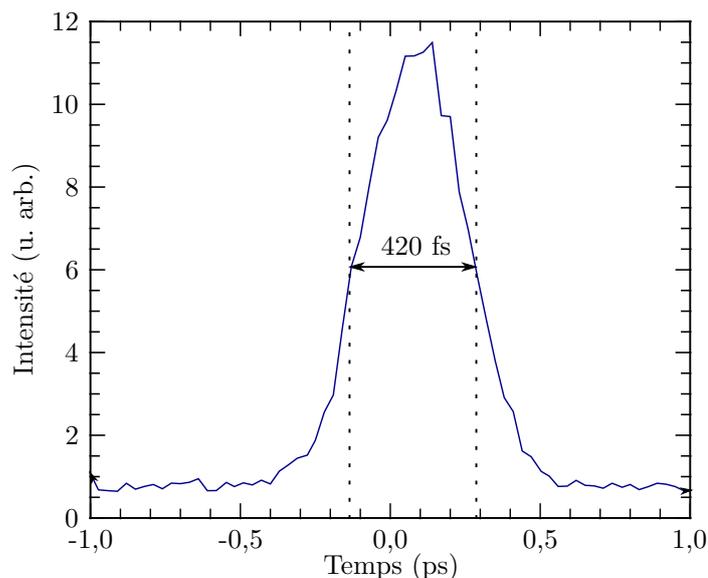


FIGURE II.11 – Cross-corrélation entre le faisceau excitateur ( $\lambda = 400$  nm), et le bras permettant le mélange de fréquences ( $\lambda = 800$  nm).

de délai entre les deux bras,

- Une fois la superposition effectuée, il faut partir à la recherche du zéro de délai. Pour cela, il faut balayer la ligne à retard en vitesse lente<sup>23</sup>, et repérer des surintensités dans le signal du détecteur. À chaque surintensité, il faut vérifier en coupant un bras, puis l'autre, qu'il s'agit bien du mélange des deux faisceaux.
- Une fois le zéro de délai trouvé, il faut optimiser le mélange dans le cristal, pour se positionner dans des conditions acceptables lors du passage à la mesure du mélange entre la luminescence et l'impulsion laser.

Il est à noter que, du fait des réflexions parasites sur certaines optiques, plusieurs surintensités peuvent apparaître durant la course de la ligne à retard. En général, le vrai zéro de délai correspond à la surintensité la plus forte mesurée.

Le passage à la luminescence introduit plusieurs difficultés supplémentaires :

- Le signal de luminescence est beaucoup plus faible que l'impulsion laser doublée. Le signal d'intérêt sera beaucoup plus faible,
- Le faisceau excitateur sera soit le laser à la fréquence fondamentale (800 nm), soit à la fréquence triple (266 nm). Le montage doit être modifié, ce qui va déplacer le faisceau,
- La longueur d'onde de luminescence est différente de celle du laser doublé. L'accord de phase, pour l'angle optimum obtenu avec le faisceau de seconde harmonique, sera moins bon, d'où un signal moindre. Dans ce cas, il est nécessaire de modifier l'angle du cristal pour satisfaire l'accord de phase.

Avec une cible adaptée, et une fluence d'excitation suffisante, il est possible d'observer la luminescence à la position du cristal, permettant d'améliorer le recouvrement spatial entre les deux bras de la ligne. Le positionnement de la plaque venant couper l'impulsion laser avant l'objectif de collection du signal est très important.

23. Cette étape suppose que la différence de longueur des deux bras a bien été mesurée plus courte que la longueur de la platine de translation.

Un bon positionnement permet de travailler avec un bruit très faible, améliorant de manière importante le rapport signal à bruit.

#### iv) Limites de la technique

Cette technique de détection possède quelques inconvénients :

- Du fait de la présence d'un effet non linéaire, l'efficacité de conversion de la luminescence est limitée. Il est possible de compenser en partie cette limite en augmentant l'énergie de l'impulsion IR de mélange. La limite ici est le seuil d'endommagement du cristal, qui est rapidement atteinte.
- Pour des rendements de conversion importants, l'augmentation de signal avec l'augmentation de l'intensité de la luminescence n'est plus linéaire
- En continuité du point précédent, du fait de la résolution femtoseconde du dispositif, le nombre de photons de luminescence est faible en comparaison du nombre de photons dans l'impulsion laser, dans la zone de recouvrement des deux bras du dispositif.
- Il est nécessaire de focaliser le faisceau exciteur sur l'échantillon dont on veut mesurer la cinétique, la taille de la tache de luminescence sur le cristal de BBO étant égale à celle du faisceau exciteur sur l'échantillon<sup>24</sup>. Cela entraîne une densité d'excitation pouvant se révéler assez élevée.

Dans le chapitre IV, des mesures de cinétiques effectuées avec ce dispositif sont présentées. Du fait de l'énergie par impulsion UV utilisée, la densité d'excitation est telle que les excitons sont fortement perturbés, d'où une grande difficulté dans l'interprétation des résultats obtenus.

## II.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés durant cette thèse.

Nous avons décrit dans un premier temps la chaîne laser Aurore, produisant des impulsions laser courtes (25 fs), de longueur d'onde centrale 800 nm, de largeur spectrale 40 nm à mi-hauteur, avec une énergie de 7 mJ par impulsion à la cadence de 1 kHz. L'utilisation de cristaux non linéaires (le BBO) permet de générer, à partir des impulsions laser à 800 nm, des photons dans la gamme UV. En utilisant un gaz rare et une ligne de lumière sous vide, il est possible de générer des photons de plusieurs dizaines d'eV par génération d'harmoniques d'ordre élevé. Cela permet de modifier l'interaction laser-matière, par le biais du nombre de photons nécessaires à l'excitation d'un électron vers la bande de conduction, mais aussi l'énergie cinétique excédentaire que possède l'électron ou le trou, pouvant modifier la phase de relaxation.

Nous avons aussi décrit sommairement le rayonnement synchrotron, permettant, à partir de particules chargées d'obtenir un rayonnement accordable de l'infrarouge lointain jusqu'au X durs. L'imposant dispositif nécessaire à sa production en fait une source de rayonnement « rare », mais complémentaire des expériences avec les sources laser, pour lesquelles il est difficile de générer du rayonnement dans la gamme X.

---

24. La luminescence est transportée hors de la cuve sous vide par un doublet de miroirs paraboliques identiques, les deux taches sont par conséquent conjuguées, et de même taille.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons analysé les dispositifs de mesure de luminescence utilisés durant cette thèse. Dans un premier temps, le spectromètre dispersant la luminescence a été décrit, avec ses performances (une résolution de 1,8 meV pour la gamme spectrale entre 350 et 400 nm couvrant la luminescence excitonique de ZnO) et les détecteurs utilisés.

La mesure de spectres a été effectuée avec une caméra iCCD Andor iStar refroidie par un module Peltier et une circulation d'eau, dont l'intensificateur permet la mesure de signaux très faibles dans de bonnes conditions. Grâce à la taille des pixels (de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ), nous n'avons pas de perte de résolution spectrale. Les spectres obtenus ont par conséquent la meilleure résolution possible avec le matériel utilisé.

La mesure de dynamiques temporelles de luminescence utilise deux dispositifs. Le premier est un PM à galettes de micro-canaux, dont la réponse temporelle est de 40 ps à mi-hauteur. L'utilisation conjointe de ce détecteur dans les conditions de comptage de photons, avec un système de mesure du temps d'arrivée des photons, permet de mesurer les cinétiques de luminescence à l'échelle picoseconde.

Pour des mesures de dynamiques de luminescence à l'échelle femtoseconde, un système de détection basé sur la somme de fréquence entre la luminescence et une impulsion laser a été utilisé. La résolution temporelle accessible avec ce dispositif est de 420 fs, permettant de mesurer le temps de montée de la luminescence excitonique. Plusieurs difficultés techniques ont été identifiées, notamment du point de vue de la sensibilité de la détection, limitée par la non linéarité du processus de conversion de fréquence, et la faible densité de photons de luminescence par unité de temps disponible pour effectuer la conversion de fréquences.



---

## CHAPITRE III

---

# ÉTUDE DE LA LUMINESCENCE EXCITONIQUE DANS L'OXYDE DE ZINC

---

Dans ce chapitre, nous présentons le spectre d'émission de luminescence des excitons dans l'oxyde de zinc, sous forme d'un cristal ou de nanoparticules. Les spectres de luminescence sont obtenus pour des énergies de photons excitateurs de quelques eV.

Nous utiliserons ici deux énergies de photon : 1,55 eV (800 nm) pour les photons IR, et 4,66 eV (266 nm) pour les photons UV. Avec un gap de 3,4 eV [Muth 99], l'absorption du faisceau IR nécessite 3 photons, tandis qu'elle nécessitera un photon UV seulement. À notre connaissance, aucune mesure de spectres d'émission sous excitation à 3 photons de 800 nm n'a été présentée dans la littérature. Pour ces énergies de photon exciteur, et fluences d'excitation, il n'y a pas de création d'excitation secondaires, l'énergie cinétique des excitations primaires ne pouvant excéder l'énergie du gap (voir chapitre I, section I.5). Nous utiliserons des fluences de l'ordre de  $2 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour l'excitation UV, et de l'ordre de  $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  sous excitation IR. Pour ces fluences, les densités d'excitations maximales créées sont de l'ordre de  $10^{16}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , au voisinage de la surface du cristal. Dans ces conditions les excitations sont isolées (Il n'y aura pas d'interaction entre elles). Dans la suite, nous ne citerons plus expressément les énergies de photons, l'appellation « UV » correspondant à l'utilisation de photons de longueur d'onde 266 nm, tandis que l'appellation « IR » correspond à l'utilisation de photons de longueur d'onde 800 nm.

L'utilisation de ces deux énergies de photons permet de modifier les effets d'interaction avec la surface, en modifiant la proportion d'excitations proches de celle-ci. De plus, cela nous permettra d'avoir une base solide pour comprendre non seulement les cinétiques de luminescence excitonique excitées par ces mêmes énergies de photon (chapitre IV), mais aussi les résultats obtenus dans le cas où l'énergie de photon est plus importante (chapitre V).

Notre but n'est pas ici d'effectuer une spectroscopie fine de l'émission excitonique dans l'oxyde de zinc. De nombreuses études ont déjà été faites sur ce sujet, notamment à l'attribution de bandes d'émissions à différents défauts pouvant piéger l'exciton [Wagner 11, Teke 04]. Une revue rapide d'une partie de ces travaux a été effectuée dans le chapitre I. Dans notre cas, nous étudions comment l'exciton, qu'il soit libre de se déplacer dans le cristal (nous suivons la notation présente dans la littérature, en le nommant FX, pour *Free Exciton*), ou piégé sur un défaut donneur

d'électrons (nommé DX, pour *Donor bound Exciton*), se comporte en fonction des différents paramètres expérimentaux sous notre contrôle.

Dans un premier temps, nous étudierons le spectre de luminescence de l'exciton dans le cristal. Nous commencerons à température ambiante, où seul l'exciton libre FX peut émettre des photons de luminescence, puis nous étudierons le spectre d'émission obtenu à la température de 15 K.

La deuxième partie traitera des résultats obtenus sur les nano-particules. Nous rappellerons les principales différences attendues dans le cas où le système possède une taille finie à l'échelle des excitations (confinement, interaction exciton-phonon...). Nous suivrons globalement le même plan que dans le cas du cristal, avec de nombreuses comparaisons à celui-ci.

Enfin, nous traiterons l'influence de la fluence d'excitation sur le spectre d'émission obtenu. Nous comparerons les deux modes d'excitation ainsi que la taille du système.

## III.1 Étude du spectre de luminescence excitonique d'un monocristal de ZnO

Dans le cadre de cette thèse, le monocristal utilisé pour l'étude de la luminescence excitonique a été fourni par la société Tokyo Denpa. Ces cristaux sont synthétisés par voie hydrothermale, dont le principe est décrit dans le chapitre I. Dans la majorité des études publiées dans la littérature, l'énergie des photons excitant le cristal correspond à une absorption à un photon, soit à l'aide d'une lampe spectrale, soit à l'aide d'un laser continu de faible puissance moyenne. Nous commencerons notre étude par la mesure du spectre d'émission excitonique à température ambiante.

### III.1.1 Spectre de luminescence du cristal à température ambiante

Dans cette section, le cristal de ZnO est à la température de 300 K. Le cristal est excité soit par des impulsions dont la longueur d'onde centrale est de 266 nm et de largeur à mi-hauteur 10 nm, soit par des impulsions IR de longueur d'onde centrale 800 nm et de largeur à mi-hauteur 40 nm. Dans les deux cas, l'énergie d'excitation est contrôlée.

La contrainte majeure sous excitation UV est de créer suffisamment peu de paires électron-trou pour les considérer isolées les unes des autres durant leur relaxation. En effet, à 266 nm, le coefficient d'absorption de ZnO est de l'ordre de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ce but, nous ne focalisons pas les impulsions sur l'échantillon, et les énergies utilisées sont de l'ordre de quelques dizaines de nanojoules par impulsion. Dans ces conditions, la densité d'excitations maximale créée est de l'ordre de  $10^{16-17} \text{ cm}^{-3}$  en surface, diminuant exponentiellement avec la profondeur.

Dans le cas de l'excitation avec des photons dont la longueur d'onde est de 800 nm, trois photons sont nécessaires pour exciter le solide. Le coefficient d'absorption à 3 photons est très faible, égal à  $7,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{GW}^{-2}$  [Wang 07]. La densité d'excitations créée sera plus faible que pour le régime à un photon, mais elles se fera dans toute l'épaisseur du cristal (voir chapitre I).

Sous excitation UV, nous fixons l'énergie par impulsion à 50 nJ. La densité d'excitations maximale créée est alors de  $4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en surface, ce qui correspond à une distance moyenne minimale entre excitons de l'ordre de  $1,2 \mu\text{m}$ . Cette valeur est grande devant le rayon de Bohr de l'exciton dans ZnO, estimée à 2 nm. Les excitations seront isolés. Sous excitation IR, l'énergie des impulsions est fixée à 4  $\mu\text{J}$ , focalisées sur une tache de  $280 \mu\text{m}$  de diamètre. La densité d'excitations créée est environ de  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , sur toute la longueur du cristal. En figure III.1 sont présentés les spectres d'émission obtenus.

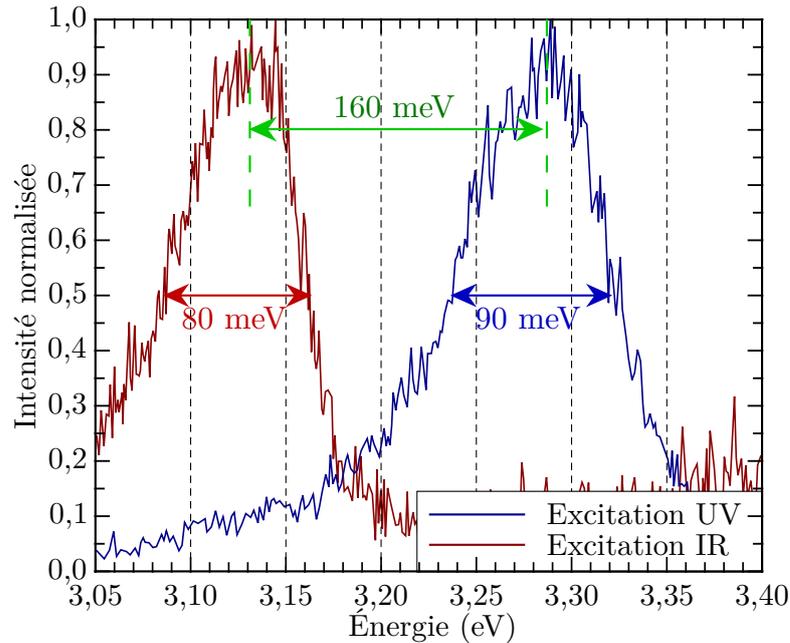


FIGURE III.1 – Spectre de luminescence excitonique du cristal à 300 K, pour les deux modes d'excitation UV (courbe bleue) et IR (courbe rouge).

Sous excitation UV, nous observons la présence d'une seule bande d'émission, centrée à 3,288 eV (377 nm). Ceci est cohérent avec différentes études antérieures comme celle de Hamby et al.[Hamby 03]. En effet, à température ambiante, seul l'exciton libre est suffisamment stable pour relaxer radiativement. Il est à noter que la bande d'émission est large, de l'ordre de 90 meV à mi-hauteur. Cet élargissement trouve une de ses origines dans l'interaction avec les phonons, beaucoup plus nombreux à température ambiante qu'à basse température. Le couplage avec les phonons élargit les différentes bandes visibles à basse température, au point de n'en former qu'une seule à température ambiante (voir paragraphe III.2.1), et aussi la référence [Hamby 03].

Par rapport à l'excitation UV, nous observons sous excitation IR que le spectre d'émission est décalé vers le rouge. Le maximum d'émission se situe à 3,130 eV (395 nm), correspondant à un décalage de 160 meV entre la position centrale de la bande de luminescence sous excitation IR et celle sous excitation avec le faisceau UV à la même température. Il est nécessaire d'effectuer des mesures supplémentaires dans le but d'élucider l'origine de ce décalage entre les deux modes d'excitation. La largeur de la bande de luminescence sous excitation IR est du même ordre que celle sous excitation UV, avec une valeur de 80 meV à mi-hauteur.

À 300 K, seule l'émission de l'exciton libre est à priori présente dans le spectre de luminescence. Le mode d'excitation a une incidence forte sur ce spectre d'émission. À 15 K, les excitons se piègent sur les défauts présents dans le cristal. De nouvelles émissions apparaissent, du fait de ce piégeage.

### III.1.2 Spectre de luminescence de l'exciton lié à 15 K

La température du cristal est maintenant fixée à 15 K. Les conditions d'excitation sont identiques aux mesures à 300 K. Nous les rappelons ici :

- Excitation UV : 50 nJ par impulsion non focalisée. Cela correspond à une densité d'excitation maximale de  $4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en surface,
- Excitation IR : 4  $\mu\text{J}$  par impulsion focalisée. Cela correspond à une densité d'excitation de  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Les spectres d'émission présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec la meilleure résolution spectrale accessible avec le spectromètre (1,8 meV). La figure III.2 présente les résultats obtenus.

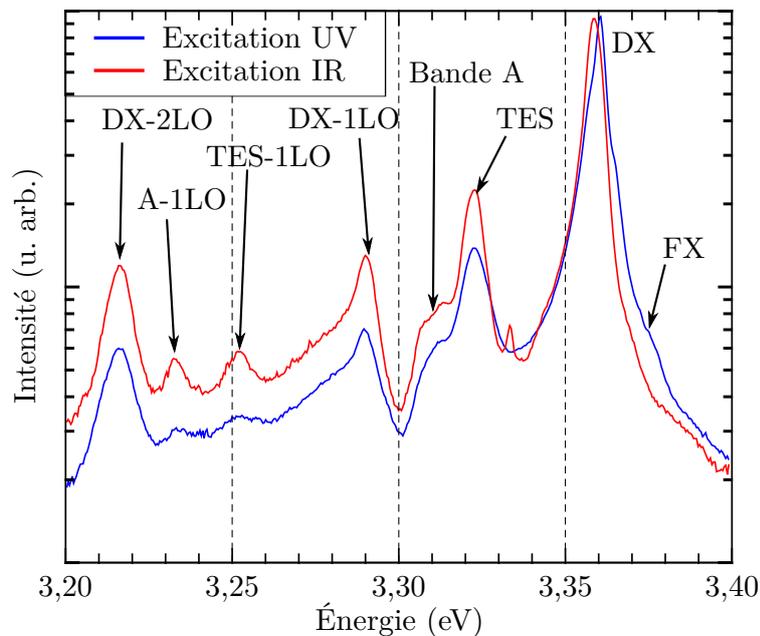


FIGURE III.2 – Spectre d'émission excitonique du cristal massif à 15 K, pour les deux modes d'excitation UV (courbe bleue) et IR (courbe rouge).

Dans les deux modes d'excitation, nous observons plusieurs pics étroits, avec une émission dominante centrée à 3,361 eV. Cette émission correspond à celle de l'exciton piégé sur un défaut donneur (DX) peu profond [Meyer 04, Meyer 10]. Dans la partie à plus basse énergie, nous observons une série de bandes. La première est située à 3,323 eV, soit à 38 meV de la bande DX. Elle est assignée dans la littérature à une émission nommée « Two Electron Satellite » (TES) [Wang 13]. Nous observons ensuite une bande à 3,290 eV, soit à 71 meV de l'émission DX. Cette différence d'énergie correspond à l'énergie du phonon longitudinal optique (LO) de ZnO [Decremps 02, Wagner 10]. Il s'agit par conséquent de la réplique à un phonon LO de l'émission DX. La bande suivante se situe à 3,253 eV, soit à 108

meV de DX. La différence d'énergie entre la bande TES et cette émission est de 70 meV. Nous pouvons en déduire que cette bande est la réplique à un phonon LO de la bande TES. Enfin, nous observons une émission à 3,216 eV, soit 145 meV de DX. Cette différence d'énergie correspond à deux phonons LO, d'où l'assignation de cette bande à la réplique à deux phonons LO de DX, notée DX-2LO. Dans l'étude de Hamby et al. [Hamby 03], ainsi que celle de Wagner et al. [Wagner 10], ils observent les répliques suivantes, à 3 et 4 phonons LO, à des énergies de 3,14 et 3,07 eV.

Sous excitation UV, à droite de la bande DX se trouve un épaulement à 3,373 eV, c'est-à-dire à 12 meV du pic DX. Cette différence d'énergie correspond à l'énergie de piégeage, permettant de former DX à partir de FX [Meyer 04, Ozgur 05]. Il s'agit par conséquent de l'émission associée à FX. Nous observons que, en accord avec les études présentes dans la littérature, que l'émission associée à l'exciton libre est très faible par rapport à l'émission DX, à la température de 15 K. Il est important de noter que, sous excitation IR, cette émission est **absente** du spectre de luminescence.

Deux bandes supplémentaires sont visibles à plus basse énergie, à 3,313 et 3,235 eV. Dans la littérature, l'émission située à 3,31 eV porte le nom de « bande A » [Tainoff 10]. Ces deux émissions seront abordées lors de l'étude du spectre de luminescence en fonction de la température, leur provenance devenant plus claire à température intermédiaire.

En analysant en détail la bande d'émission DX, nous pouvons discerner plusieurs émissions mal résolues. Ces bandes peuvent provenir des pics visibles en spectroscopie haute résolution (voir chapitre I, section I.4.3). Du fait de la résolution limitée ici (1,8 meV), nous n'allons pas nous appesantir d'avantage là-dessus. Ces différentes émissions peuvent être responsables de la forme du pic DX dans le spectre à basse température. Il est là aussi intéressant de noter que ces différentes émissions formant le pic DX semblent absentes du spectres sous excitation IR.

Nous venons d'étudier le spectre de luminescence pour deux températures, 300 et 15 K. Pour les deux températures, le spectre d'émission est différent suivant le mode d'excitation. Dans la suite, nous étudions l'influence de la variation de la température du cristal, pour les deux modes d'excitation. Ainsi, nous pourrons faire le lien entre les deux températures, et les différences observées dans les spectres d'émission.

## III.2 Influence de la température sur les spectres d'émission de luminescence du monocristal

Dans cette partie, la fluence d'excitation est fixée, la valeur sera précisée dans chaque section. La gamme de températures explorées va de 15 K à 300 K. Nous séparons l'étude suivant le mode d'excitation dans un souci d'organisation.

**Remarque :** Pour tous les résultats présentés en fonction de la température, les traits mettant en évidence le mouvement des différentes bandes de luminescence en fonction de la température ne sont là qu'à titre informatif, permettant de mettre en relief des différences de comportement suivant les bandes d'émission.

### III.2.1 Influence de la température du cristal sur le spectre d'émission excité par le faisceau UV

Des études précédentes (voir chapitre I, ou encore l'étude de Hamby et al. [Hamby 03]), il est connu que l'évolution du spectre de luminescence en fonction de la température est continue. La transition entre le spectre d'émission obtenu à 15 K, et dominé par l'émission DX, et celui à 300 K, dominé par l'émission FX, est par conséquent graduelle. Il est nécessaire d'effectuer les mesures avec un pas de température relativement petit pour observer le décalage des différentes bandes avec l'augmentation de température. L'énergie d'excitation UV est fixée à 50 nJ, la densité d'excitations maximale créée en surface est donc de  $4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Les excitations sont par conséquent isolées. Les résultats obtenus sont présentés en figure III.3.

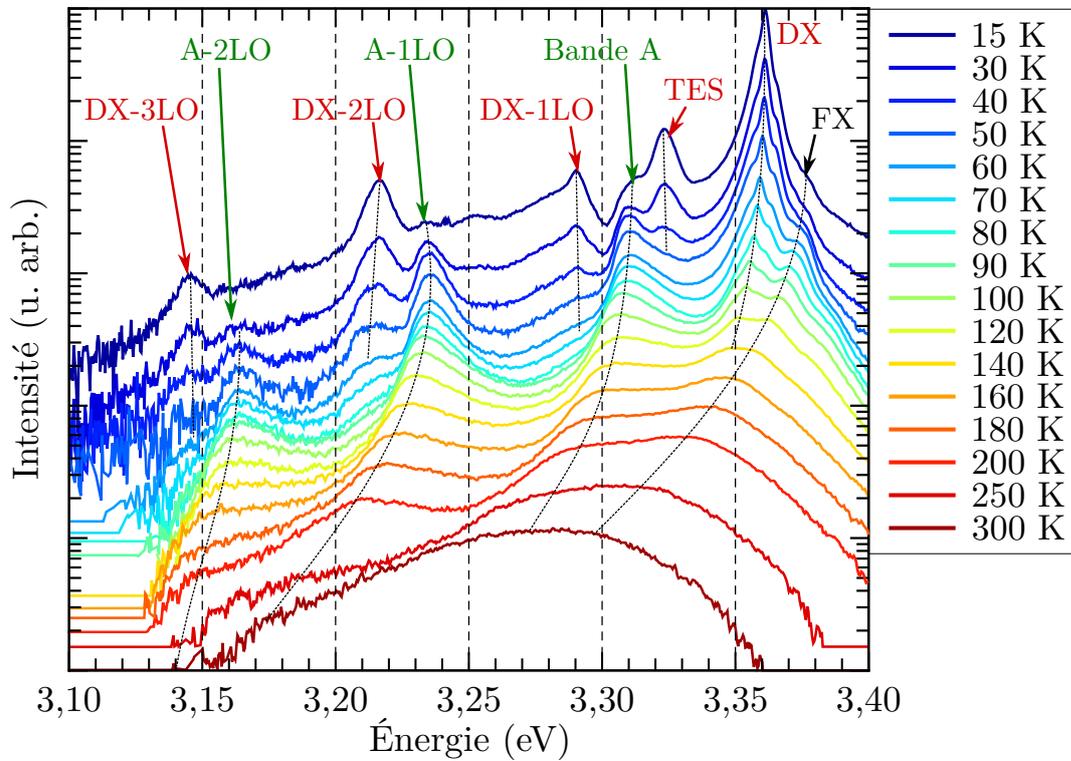


FIGURE III.3 – Spectres d'émission du cristal en fonction de la température pour une énergie d'excitation UV de 50 nJ. Les spectres sont décalés arbitrairement suivant l'axe des ordonnées.

Nous retrouvons à basse température le spectre vu précédemment. Lors de l'augmentation de la température, nous constatons un changement rapide du spectre, avec une diminution de l'émission associée à DX, associée à la disparition de ses répliques phononiques. Dans le même temps, plusieurs émissions situées du côté haute énergie par rapport à l'émission DX deviennent clairement visibles. Ces émissions sont situées à 3 et 12 meV de la bande DX. Celle située à 12 meV de DX correspond à l'émission de l'exciton libre FX. L'émission située à 3 meV de la bande DX est mal résolue, mais pourrait correspondre à l'état ionisé  $D^+X$  [Wagner 10]. Un épaulement est également visible du côté basse énergie de l'émission DX (3,358 eV), son posi-

tionnement exact étant difficile à obtenir du fait de la résolution limitée. Les mesures en haute résolution [Meyer 04] montrent la présence de deux pics notés  $I_8$  (3,3598 eV) et  $I_9$  (3,3567 eV), pour lesquels les défauts sont respectivement le gallium et l'indium. Du fait des différences d'énergie, l'épaule visible dans le spectre peut provenir des excitons piégés sur un atome de gallium, sans avoir de garantie claire sur ce point.

La bande FX devient nettement visible dans le spectre lorsque la température augmente. En effet, le rapport des populations DX/FX diminue en faveur de FX, car l'agitation thermique permet de briser l'édifice exciton-défaut formant DX. Cet aspect est clair ici, l'intensité de l'émission associée à la bande DX diminue de plus d'un facteur 100, alors que celle de la bande FX diminue d'un facteur 2 seulement lorsque la température augmente de 10 à 100 K. Cette différence de diminution de l'intensité de luminescence provient du fait que l'énergie de piégeage de l'exciton sur le défaut, égale à la différence d'énergie entre les deux pics, est suffisamment faible pour que le processus inverse de dépiégeage par l'agitation thermique soit efficace. Il est possible d'estimer le taux de dépiégeage de l'exciton par l'agitation thermique par la formule  $A_{th} = C \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$ , où  $C$  est une constante associée aux collisions entre l'exciton et les phonons du cristal. Dans le cas où le temps moyen entre deux collisions est de l'ordre de la picoseconde, la constante  $C$  est de l'ordre de  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ .  $E_a$  est l'énergie d'activation du processus de dépiégeage, et  $k_B T$  l'énergie thermique. Si maintenant, nous effectuons le rapport des intensités de la bande DX à 15 et à 100 K, à l'aide de la formule précédente, nous pouvons estimer la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  de l'ordre d'une dizaine de milli-électronvolts, proche de la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton au défaut.

Lorsque la température augmente, l'émission située à 3,31 eV, ainsi que celle des bandes situées à 3,24 et 3,17 eV, deviennent clairement observables. Leurs intensités augmentent avec  $T$  jusqu'à 40 K, puis diminuent de façon régulière avec la température jusqu'à température ambiante. Ce comportement est inverse de celui des bandes d'émission liées à l'exciton DX pour lesquelles une diminution de leur intensité est observée quand la température augmente. Ces trois bandes sont séparées d'une énergie de 70 meV à basse température, caractéristique du phonon LO dans ZnO. Les bandes à 3,24 et 3,17 eV sont donc attribuées aux répliques phononiques 1 LO et 2 LO de la bande A située à 3,31 eV.

Il persiste depuis des années une controverse sur l'interprétation de cette bande A. Cette dénomination provient du rôle éventuel joué par des défauts accepteurs. Cette émission est observée à cette énergie de 3,31 eV pour la quasi-totalité des systèmes ZnO étudiés depuis des années tels que des micro-cristaux ou des systèmes nanostructurés variés [Zhang 03, Zhao 03, Fonoberov 06, Fallert 07], ce qui a conduit à interpréter également cette émission comme une contribution de la surface. L'énergie de la bande A étant « proche » de l'énergie attendue pour la réplique phononique LO de l'exciton libre FX-1LO, cette bande a été interprétée dans ce sens par plusieurs auteurs [Hamby 03, Teke 04, Tainoff 10]. À basse température, l'émission de FX n'est que peu visible, mais à 40 K nous pouvons mesurer sa position à 3,372-3,373 eV. La réplique à un phonon LO, située 72 meV du pic FX, devrait se situer à la position de 3,300-3,301 eV, soit une dizaine de meV plus bas que la bande A. Cette différence d'énergie a déjà été soulignée par certains auteurs, et nous confirmons ici qu'il n'est pas possible d'attribuer cette bande A à la réplique à un phonon LO de l'exciton FX.

D'autres auteurs émettent l'hypothèse d'une réplique phononique de l'exciton libre, mais couplée avec un phonon transverse optique (TO) [Zhang 05b]. L'énergie de ce phonon, noté  $E_2$  en spectroscopie Raman et en théorie des groupes, est de 55 meV [Decremps 02], en assez bon accord avec la différence d'énergie obtenue dans nos spectres. De plus, la théorie des groupes montre que la relaxation de l'exciton avec l'émission d'un phonon TO est permise pour une transition dipolaire électrique. L'hypothèse selon laquelle il s'agit de la réplique à un phonon TO de FX (que l'on note FX-TO) semble acceptable du point de vue des spectres. En effet, le déplacement du maximum de la bande et l'évolution de l'intensité de luminescence avec la température peut suggérer que cette émission soit liée à l'exciton libre. De plus, le profil de la bande d'émission aux températures supérieures semble caractéristique d'une réplique phononique. Cette hypothèse semble attirante, mais pose cependant plusieurs questions auxquelles une réponse claire est difficile à donner :

- Pourquoi ne retrouvons nous pas les répliques à deux ou trois phonons TO dans les spectres ? Dans les faits, si la réplique à un phonon de l'exciton émet des photons de luminescence, il n'y a aucune raison empêchant la réplique à deux phonons d'être elle aussi visible. Les calculs concernant les répliques à deux phonons TO n'ayant pas été effectués, il est difficile d'aller plus avant sur ce point,
- La bande située à 3,24 eV est distante de la bande A d'une énergie de 70 meV, correspondant à l'énergie du phonon LO. Sous l'hypothèse de la réplique FX-TO à 3,31 eV, nous devons alors conclure dans ce cas que la bande à 3,24 eV est une réplique phononique pour laquelle deux phonons différents, un phonon LO et un phonon TO, sont émis. De même, la bande à 3,17 eV doit dans ce contexte être attribuée à une bande FX-TO-2LO. Comment la relaxation d'un exciton peut-elle mener à l'émission de deux phonons de différente nature, alors que les répliques à deux phonons du même type (2 phonons LO ou 2 phonons TO) ne sont pas visibles ?

Cette hypothèse de couplage de l'exciton libre à un phonon TO (et LO...) souffre donc de conséquences difficiles à justifier.

Enfin, quelques études théoriques et expérimentales sur les défauts accepteurs dans ZnO ont montré que la bande à 3,31 eV pourrait également être due à la présence de défauts (impuretés) accepteurs, par le biais de différents mécanismes radiatifs, comme des transitions notées ( $e$ ,  $A^0$ ) impliquant la recombinaison de l'électron seul sur l'accepteur neutre  $A^0$  [Schirra 08], ou encore la recombinaison d'excitons piégés sur l'accepteur (noté  $A^0X$ ) [Teke 04]. Des doutes subsistent quant au rôle que pourraient jouer des défauts accepteurs dans l'émission de ZnO, contenant des impuretés non intentionnelles par rapport au dopage intentionnel [Weng 13]. Dans ce registre, nous pouvons citer l'étude de Look et al. [Look 02], dans laquelle une émission est présente à cette position. Du fait du dopage important de leur échantillon en azote (un élément accepteur), ils attribuent cette bande à l'exciton piégé sur cet accepteur, noté  $A^0X$ . Dans notre cas, il est difficile de supposer que le nombre d'atomes d'azote présents dans le cristal soit aussi important (de l'ordre de  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>), la concentration d'impuretés présentes dans le cristal étant au plus de l'ordre du ppm ( $\approx 4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>), et majoritairement constituées de défauts donneurs d'électrons [Ozgur 05].

L'assignation de cette bande à la recombinaison d'un exciton piégé sur un défaut accepteur permet de répondre aux questions sur la présence de répliques phono-

niques de cette bande. Néanmoins, comme explicité précédemment, il est difficile d'envisager cette assignation de par la concentration de défauts accepteurs requise. Le comportement de cette bande est différent de celui de DX. L'intensité de luminescence de bandes d'émission associées à des excitons piégés sur des défauts diminue habituellement avec la température du fait du dépiégeage des excitons par l'agitation thermique. Dans le cas où l'énergie de piégeage est grande (60 meV ici), cet effet est très faible, et l'intensité de luminescence de la bande devrait rester constante avec la température. Ici, l'intensité de luminescence de la bande A augmente avec la température jusqu'à 60 K. Elle diminue ensuite lentement avec la température. Ce comportement peut trouver une origine dans la diminution rapide de l'intensité de luminescence de DX. En effet, à basse température, la majorité des excitons sont piégés sur des défauts donneurs. Lorsque la température augmente, les excitons se piègent moins sur les défauts donneurs dont l'énergie de stabilisation (10-15 meV) n'est pas suffisante. Ils peuvent en revanche continuer de se piéger efficacement sur les défauts accepteurs dont l'énergie de stabilisation (60 meV) est grande. Ainsi, la proportion d'excitons AX peut augmenter du fait du nombre important de DX « détruits » thermiquement. Nous reportons ci après, au cas des spectres d'émission induits par excitation IR, cette discussion.

D'un point de vue plus général, il existe deux sous-systèmes de bandes. Le premier sous-système est essentiellement présent à basse température et correspond à l'exciton lié DX et ses répliques. L'intensité de luminescence des différentes bandes (DX, TES, DX-nLO) diminue rapidement en intensité avec l'augmentation de température, de manière analogue à la bande DX. Le deuxième sous-système (FX, A, A-nLO) commence à être véritablement visible dans le spectre lorsque la température augmente. Ces émissions « profitent » du dépiégeage thermique des excitons DX pour devenir observables.

L'énergie de liaison de l'exciton sur le défaut, égale au décalage entre les émissions FX et DX est comprise entre 9 et 15 meV, suivant les études. Nous trouvons une différence de 12 meV, valeur que nous utiliserons par la suite. Cette énergie correspond à une température maximale de 120-140 K. Ainsi, il est cohérent que, pour des températures supérieures à 150 K, nous ne soyons plus en mesure d'observer l'émission associée à l'exciton lié.

L'ensemble du spectre se décale vers le rouge à mesure que la température augmente. Ce décalage a pour origine la diminution de la valeur du gap avec la température, comme il a été rapporté par Hamby et al. [Hamby 03], ou encore Zhang et al. [Zhang 02]. Cette diminution accompagne le spectre, pour lequel les différentes émissions associées à FX et ses répliques s'élargissent du fait de l'interaction avec les phonons du cristal. Nous obtenons au final le spectre à température ambiante, composé d'une seule bande large (en figure III.1).

### III.2.2 Influence de la température de l'échantillon sur le spectre d'émission excité par le faisceau IR

Nous effectuons les mesures de spectre de luminescence en fonction de la température du cristal pour une énergie d'excitation IR fixée à 4  $\mu\text{J}$ , le faisceau étant focalisé en une tâche de 280  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cela correspond à une densité d'excitations créée de  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , homogène dans tout le volume concerné du cristal. Les différents spectres enregistrés sont présentés en figure III.4.

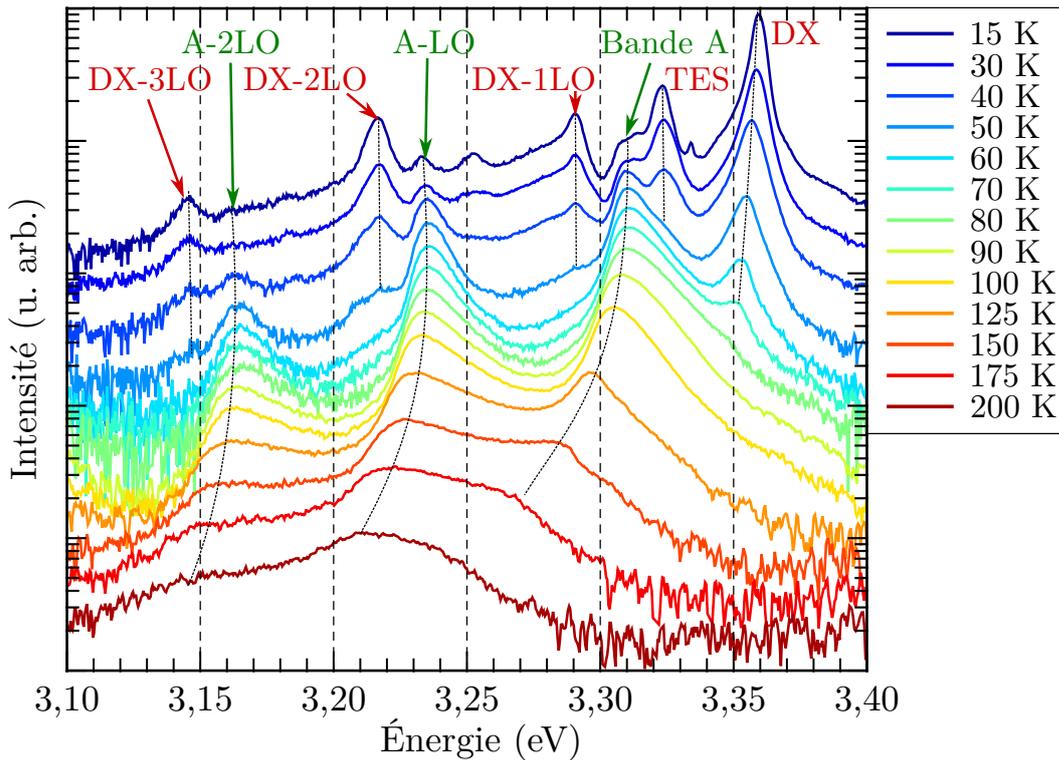


FIGURE III.4 – Spectres d'émission du cristal, pour des températures de cristal allant de 15 à 200 K. Les spectres sont décalés arbitrairement suivant l'axe des ordonnées.

Ces spectres présentent une allure assez proche de celle des spectres sous excitation UV (voir figure III.3). Nous observons, au fur et à mesure que la température augmente, l'apparition, comme dans le cas UV (section III.2.1), d'une série de bandes positionnées à 3,31, 3,24 et 3,17 eV, pour lesquelles nous avons présenté les deux hypothèses, respectivement la bande AX ou FX-TO (3,31 eV), la réplique AX-LO ou FX-TO-LO (3,24 eV), et la réplique AX-2LO ou FX-TO-2LO (3,17 eV).

**La première différence par rapport au cas UV est l'absence, tout au long de la montée en température, de l'émission associée à FX, normalement située 12 meV au dessus de la position DX, soit 3,372 eV.**

La deuxième différence se situe aux températures intermédiaires. L'intensité de luminescence du sous-ensemble de bandes associé à l'exciton lié décroît plus rapidement sous excitation à 3 photons IR. En effet, sous excitation à un photon, l'émission associée aux excitons liés est observable jusqu'à des températures de l'ordre de 140 K (voir figure III.3, en section III.2.1). Sous excitation à 3 photons en revanche, l'émission DX a complètement disparue dès 80 K. Cette différence de comportement a pour conséquence que le deuxième sous-ensemble de bandes constitué de la bande A et de ses répliques phononiques domine complètement le spectre dès la température de 80 K, l'émission de l'exciton libre FX n'étant jamais détectée.

Cette absence d'émission de l'exciton libre FX, et ce jusqu'à température ambiante, peut suggérer, soit l'absence pure et simple d'excitons libres, soit une présence très faible d'excitons libres par rapport aux autres émissions, lors de la relaxation des excitations responsables du spectre d'émission. Dès lors, l'hypothèse de l'assignation

de la bande A à la réplique phononique TO de l'exciton FX n'est plus valable. Ainsi, l'hypothèse la plus favorable dans ce contexte serait une bande liée à la présence d'un exciton piégé sur un accepteur  $A^0X$ .

Dans ces conditions, l'énergie entre ce défaut  $A^0$  et l'exciton  $D^0X$  est de 50 meV, l'émission DX étant observée à la même position dans le cas UV et IR. Nous pouvons en déduire la différence d'énergie entre  $A^0X$  et FX à 62 meV. Ce défaut accepteur est donc un piège beaucoup plus profond que le défaut donneur. Il s'en suit que l'exciton  $A^0X$  est stable jusqu'à température ambiante, ce qui est observé sur les spectres de la figure III.4.

L'absence de détection de luminescence de l'exciton libre semble difficile à justifier par un argument de type réabsorption. En effet, dans le cas IR, le volume de cristal excité étant grand, il est raisonnable de supposer qu'une fraction des photons de luminescence émise peut être réabsorbée et en partie réémise, mais avec une probabilité plus faible d'être détectée.

Cependant, la fraction de photons émis dans un volume comparable à celui délimité sous excitation UV (99% des photons UV sont absorbés dans une épaisseur de cristal de 230 nm) peut effectivement être en partie réabsorbée par l'existence des queues de Urbach dans la région proche du bord de bande de conduction. Ce phénomène, en particulier présent dans les semi-conducteurs et les isolants, décrit la variation exponentielle du spectre d'absorption optique avec de plus une variation plus ou moins complexe avec la température [Rai 13]. Malgré beaucoup d'études récurrentes sur les queues de Urbach dans le spectre optique de ZnO sous forme de mono-cristal et de films minces [Hvedstrup Jensen 73, Srikanth 98, Muth 99, Teng 00, Tan 05, Zhang 05a, Caglar 07], la compréhension de l'origine des queues de Urbach est loin d'être acquise. Leur origine provient hypothétiquement de la présence de désordres dans le système, d'impuretés et de phonons [Rai 13]. Le pic d'absorption associé à l'exciton libre juste en dessous du bord de la bande d'absorption fondamentale joue aussi un rôle dans les queues exponentielles observées.

De façon surprenante, nous ne disposons pas de données expérimentales sur le spectre d'absorption à basse température, elles sont en effet limitées à 77 K [Muth 99, Rai 13]. Néanmoins, jusqu'à ces températures, les variations du coefficient d'absorption de ZnO ne présentent pas de pics d'absorption plus importants dans la zone spectrale d'émission de FX (3,37 eV) et de DX (3,36 eV). Ces coefficients d'absorption sont respectivement de 94000 et 67000  $\text{cm}^{-1}$  dans l'article de Muth et al. [Muth 99], et de 95000 et 82000  $\text{cm}^{-1}$  dans l'article de Rai [Rai 13], dans les deux cas à 77 K. L'écart de valeur de coefficient d'absorption est relativement faible (30 % au maximum, obtenu par Muth et al.). Les extrapolations de ces données à basse température ( $< 77$  K) ne sont pas simples, trop hypothétiques, et ne permettent pas de prévoir d'éventuels comportements pouvant justifier des différences très importantes d'absorption aux énergies d'émission des excitons DX et FX.

Par contre, les absorptions dans le bas des queues de Urbach, c'est-à-dire pour l'émission AX (41000  $\text{cm}^{-1}$ ) et les répliques phononiques (32000  $\text{cm}^{-1}$  pour DX-LO, 18000  $\text{cm}^{-1}$  pour AX-LO) sont nettement plus faibles qu'aux énergies de DX et FX (entre 80000 et 90000  $\text{cm}^{-1}$ , voir ci-dessus). Dans ces conditions, compte tenu du plus grand volume excité dans le cas IR, l'intensité de luminescence détectée due à ces émissions peut être en proportion plus importante que celle de DX, les photons

de luminescence à ces longueurs d'onde pouvant parcourir une distance plus grande avant d'être réabsorbés. Ceci peut rendre compte de l'exaltation observée dans les spectres IR des bandes émises dans le domaine 3,1 – 3,31 eV.

Dans ces conditions, les bandes de luminescence associées à DX et FX devraient subir un effet de réabsorption comparable, et donc sans disparition complète de la bande FX. Cette propriété très spécifique au cas d'une excitation IR par absorption de 3 photons de 1,55 eV nous conduit à envisager un mécanisme de création des excitons DX (et AX) différent du cas UV.

Le décalage de 160 meV entre l'émission à température ambiante sous les deux régimes d'excitation UV et IR possède maintenant une origine claire. Sous excitation UV, le spectre d'émission du cristal comprend l'émission FX ainsi que celles de l'exciton AX et de ses répliques phononiques. En revanche, sous excitation IR, l'émission de FX est absente du spectre de luminescence. Ainsi, cette absence d'émission de l'exciton libre sous excitation IR crée un « trou » dans l'émission du côté haute énergie du spectre et décale le maximum d'émission vers le rouge. La figure III.5 présente cette comparaison entre les deux modes d'excitation en fonction de la température.

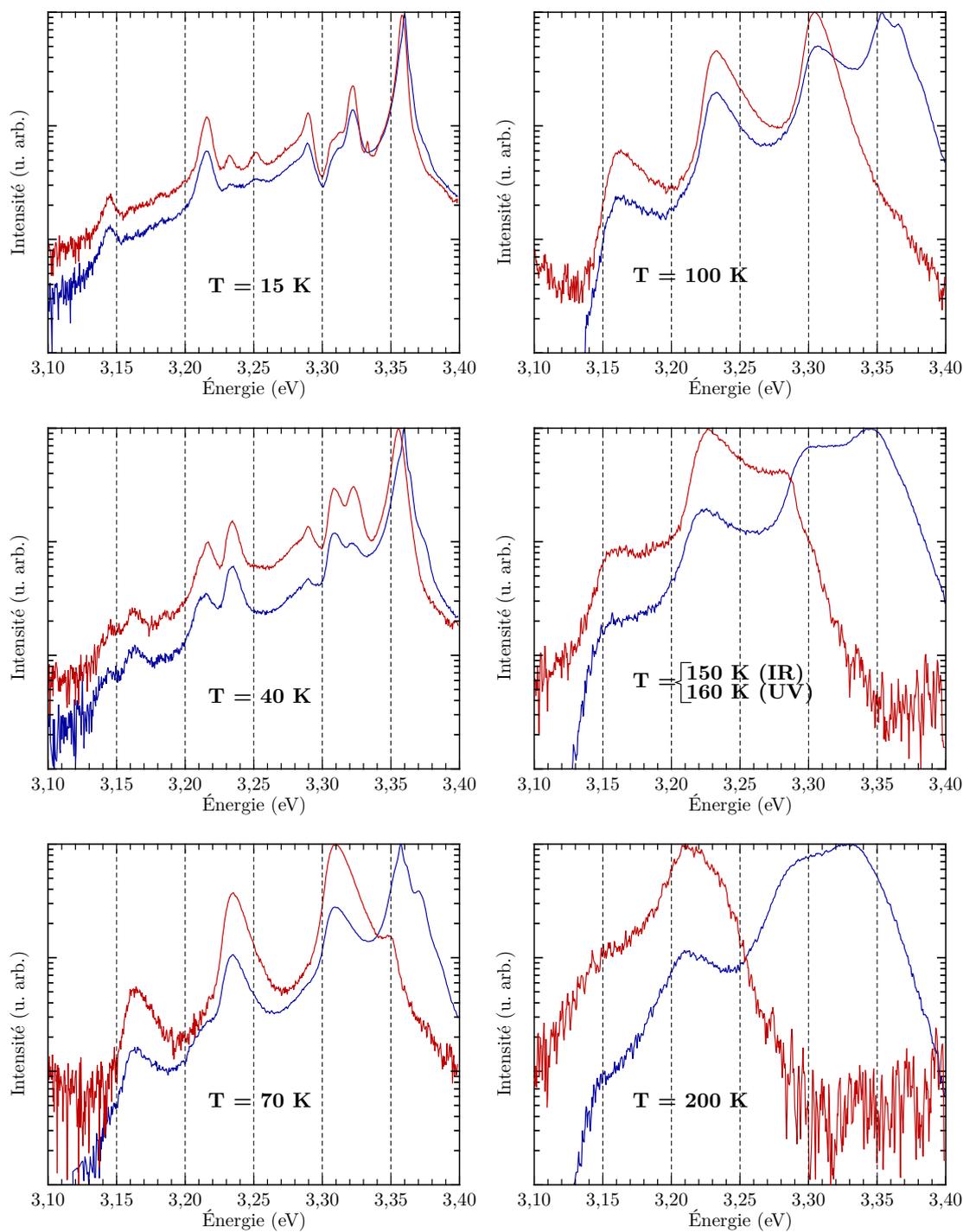


FIGURE III.5 – Comparaison entre les spectre obtenus pour les deux modes d'excitation en fonction de la température, en bleu sous excitation à un photon UV, et en rouge sous excitation à trois photons IR.

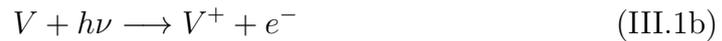
**i) Hypothèse d'un mécanisme de formation des excitons liés à partir d'un défaut profond**

Du fait de l'absence de l'émission de FX dans le spectre, il est nécessaire de supposer que la formation de FX est, sinon absente, tout du moins très défavorisée sous excitation IR, plaidant en faveur d'un mécanisme pour lequel un exciton lié peut être formé sans nécessité de formation de FX.

Pour cela, nous proposons de considérer la présence d'états de pièges profonds dans le gap notés  $V$ . La présence de ces défauts permet de « découpler » la phase de promotion des électrons dans la bande de conduction et la phase de création de trous dans la bande de valence, ces deux étapes s'effectuant séquentiellement. Ce mécanisme est semblable à celui évoqué par Chen et al. [Chen 12], dans lequel un défaut profond est ionisé par un premier photon, puis ensuite neutralisé via un deuxième photon, la création des porteurs de charge étant séparée en deux étapes.

Dans l'état initial, nous avons un défaut  $D^0$  ou  $A^0$ , et un défaut profond  $V$ . Ce dernier peut être ionisé soit par absorption de deux photons IR (cas III.1a), soit par un seul photon IR (cas III.1b), conduisant à l'état ionisé  $V^+$ , et à un électron  $e^-$  dans la bande de conduction avec un excès d'énergie cinétique. Nous ne faisons pas d'hypothèse ici, ni sur la nature de  $V$ , ni sur sa position en énergie. L'électron peut ensuite être capturé par un centre  $D^0$  pour former  $D^-$  (équation III.3). Le défaut ionisé  $V^+$  est alors neutralisé (avec un retour dans l'état fondamental  $V$ ) par un électron provenant de la bande de valence, soit par l'absorption d'un photon (équation III.2a, en rapport avec III.1a), soit par l'absorption de deux photons (équation III.2b, en rapport avec III.1b). Il y a alors création d'un trou  $h^+$  dans la bande de valence. Finalement, le trou peut être capturé par  $D^-$ , conduisant à la formation de l'exciton  $D^0X$  (équation III.4).

Le groupe d'équations permettant de décrire le mécanisme est le suivant :



avec :

- $e^-$  un électron dans la bande de conduction,
- $h^+$  un trou dans la bande de valence,
- $D^0$  est le défaut donneur d'électrons neutre,
- $D^-$  est le défaut donneur d'électrons chargé négativement,
- $V/V^+$  est le défaut profond neutre / chargé positivement.

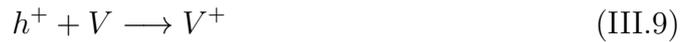
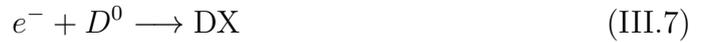
La dépendance en intensité pour la formation des excitons DX est à priori cubique. La concentration de défauts ionisés  $V^+$  est proportionnelle soit au carré de l'intensité laser (III.1a), soit linéaire avec l'intensité laser (III.1b). Couplée à la neutralisation de  $V^+$  par un électron de la bande de valence à un photon (III.2a) ou deux photons (III.2b) permettant la création d'un trou dans la bande de valence, ce

processus de création de DX en cascade nécessite 3 photons, via un défaut intermédiaire.

Plusieurs hypothèses sont effectuées ici :

- Les deux premières étapes (l'ionisation et la neutralisation) sont effectuées séquentiellement. La création de paires électron-trou par absorption directe de 3 photons IR est supposée très faible par rapport au mécanisme décrit ci-dessus,
- Le piégeage des particules chargées sur le défaut  $D^0$  se fait rapidement. Cela suppose que la formation d'excitons libres à partir des électrons et des trous séparés est peu efficace par rapport au piégeage des porteurs de charge par les défauts.

Une telle hypothèse pour ce type de mécanisme via le défaut intermédiaire  $V$  est difficile à justifier plus quantitativement. Il y a en effet d'autres étapes possibles à considérer quant à l'évolution des électrons et des trous en particulier telles que :



D'autres hypothèses sont et effet nécessairement à prendre en compte, afin que même qualitativement ce mécanisme puisse rester valide (les hypothèses effectuées ci-dessus sont assez restrictives). Premièrement, nous devons supposer que la section efficace d'absorption à 3 photons à 800 nm, pour la création directe d'un paire électron-trou sans état intermédiaire est négligeable devant l'ensemble des sections efficaces des processus intervenant dans le mécanisme décrit plus haut, pour les intensités utilisées dans cette étude. Cela signifie en particulier que le coefficient d'absorption à trois photons mesuré pour ZnO [Wang 07] correspond à celui du mécanisme proposé ici. Il est aussi nécessaire de supposer que le processus de capture de l'électron par  $D^0$  (III.3) est très efficace, car après la formation des trous, si des électrons libres sont présents, il peut y avoir formation d'excitons libres FX à partir de l'électron et du trou. De plus, le défaut  $V$  neutre ou ionisé peut lui aussi capturer un électron ou un trou.

La description cinétique plus détaillée de ce mécanisme n'est donc pas simple, beaucoup de paramètres sont inconnus, en particulier les différentes sections efficaces des processus décrits ci-dessus, ainsi que les concentrations de défauts  $V$ . Nous ne pouvons rester ici que dans le qualitatif assorti des hypothèses précitées, la littérature restant très imprécise, peu de données étant utilisables à l'heure actuelle dans ce domaine. Nous avons effectué une résolution numérique de ce modèle, les différents paramètres ayant été estimés simplement. Nous nous concentrons ici sur les populations FX et DX intégrées temporellement et obtenues dans le cas UV et IR, la partie dynamique, c'est-à-dire l'évolution temporelle des populations ne sera pas plus explicitée ici car demande encore des études supplémentaires. La figure III.6 présente les populations d'excitons libres et liés calculées en fonction de la fluence d'excitation, pour les deux modes d'excitation IR et UV.

Les équations, ainsi que les valeurs des paramètres utilisées pour la résolution

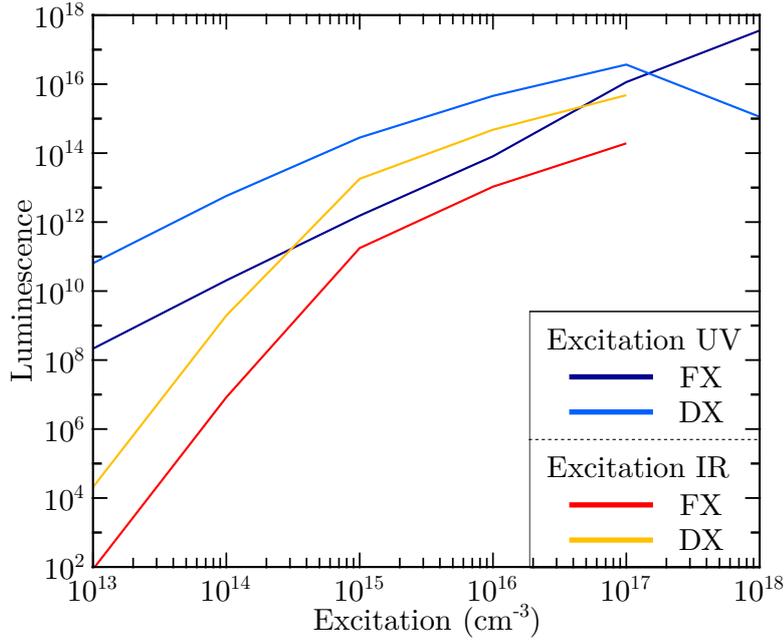


FIGURE III.6 – Population d’excitons libres et liés simulées dans le cadre du modèle complet pour une excitation UV et IR.

numérique sont les suivants :

$$\begin{array}{ll}
 h\nu_{UV} \longrightarrow e^- + h^+, & \alpha_{UV} = 1,0 \text{ cm}^3 \\
 2h\nu_{IR} + V \longrightarrow e^- + V^+, & \alpha_{IR1} = 1,0 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{s} \\
 h\nu_{IR} + V^+ \longrightarrow h^+ + V, & \alpha_{IR2} = 1,0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \\
 e^- + h^+ \longrightarrow \text{FX}, & \beta_{FX} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 e^- + D^0 \longrightarrow D^-, & \beta_{D^-} = 3,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 h^+ + D^0 \longrightarrow D^+, & \beta_{D^+} = 3,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 h^+ + D^- \longrightarrow \text{DX}, & \beta_{DX1} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 e^- + D^+ \longrightarrow \text{DX}, & \beta_{DX2} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 \text{FX} + D^0 \longrightarrow \text{DX}, & \beta_{DX3} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 e^- + V^+ \longrightarrow V, & \beta_V = 1,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 h^+ + V \longrightarrow V^+, & \beta_{V^+} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \\
 \text{FX} \longrightarrow h\nu_{FX}, & \tau_{FX} = 1,5 \text{ ns} \\
 \text{DX} \longrightarrow h\nu_{DX}, & \tau_{DX} = 0,3 \text{ ns}
 \end{array}$$

Dans ces conditions, nous pouvons effectuer plusieurs observations :

- Pour les deux modes d’excitation UV et IR, le rapport entre la population DX et FX à basse fluence est de l’ordre de 1000. Il est ainsi possible d’obtenir un rapport des populations à l’image de la différence d’intensité des deux bandes de luminescence en faveur de DX à basse température,
- Sous excitation UV, l’évolution des populations suit une loi de puissance 1,4 avec la densité d’excitations initiale, la population DX subissant une « saturation » pour une densité d’excitation importante,
- Sous excitation IR, l’intensité de luminescence suit une loi de puissance 4,5

- avec la densité d'excitation dans la gamme  $10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Elle suit ensuite une loi de puissance 1,2 pour des densités d'excitations initiales plus élevées,
- Sous excitation IR, le rapport de population DX / FX reste fortement en faveur de DX pour des densités d'excitation plus élevées, ce qui n'est pas le cas pour le cas UV.

Nous avons ainsi dans ce cas une grande différence de comportement entre l'excitation à un photon UV et à trois photons IR. Comme précisé ci-dessus, nous obtenons sous excitation UV pour une densité d'excitation encore raisonnable un point où la population FX est du même ordre que la population DX, ce qui n'est pas le cas sous excitation IR, où le rapport des populations dans une gamme de densité d'excitation raisonnable reste très en faveur de DX. Ce comportement, où la formation de FX est « défavorisée » au profit de la formation de DX sous excitation IR semble en accord avec l'absence d'émission de FX dans les spectres expérimentaux sous excitation IR. De plus, le jeu de paramètres utilisés, bien qu'arbitraires, ont été choisis de telle sorte que tous les processus de capture soient pris en compte de façon sensiblement équivalente. Nous observons que l'évolution de l'intensité de luminescence, proportionnelle aux populations, suit une loi superlinéaire avec la densité d'excitation initiale, pour les deux excitons. Ceci est en accord avec les observations expérimentales effectuées dans la section III.5. Les paramètres donnés sont estimés de manière très simplifiée. Il est par conséquent nécessaire d'effectuer un travail supplémentaire en vue de donner des valeurs pour les paramètres plus proches de la réalité. Cependant, ce type de mécanisme indique une tendance permettant une avancée possible quant au défaut d'émission de l'exciton FX sous excitation IR.

Dans la simulation présentée ci-dessus, nous avons pris le parti de supposer que le défaut  $V$  est positionné de telle sorte que son ionisation nécessite deux photons (réactions III.1a et III.2a). Or, il est tout à fait envisageable de supposer que les processus décrit par les réactions III.1b et III.2b soient également probables. Un développement possible pour le futur serait de prendre en compte les deux schémas. Le deuxième problème vient de la nature du défaut  $V$ . Les conditions expérimentales utilisées ici permettent tout de même de localiser un peu plus la position du niveau  $V$  dans la bande interdite. Du fait de la décomposition de la création des porteurs en deux phases soutenues par la présence du défaut  $V$ , il existe une limite sur la position du défaut dans le gap. Dans le cas où la neutralisation du défaut, conduisant à la formation du trou dans la bande de conduction, nécessite un photon, la différence d'énergie entre la position du niveau de défaut dans le gap et le haut de la bande de valence doit être au plus égale à l'énergie du photon IR. Dans le cas contraire où l'ionisation du défaut ne nécessite qu'un photon, la même restriction s'applique sur la différence d'énergie entre la position du niveau du défaut dans le gap et le bas de la bande de conduction. Ces deux situations sont résumées sur la figure III.7.

La nécessité de satisfaire une des deux phases avec au maximum deux photons implique que le niveau du défaut soit assez profond dans le gap. La figure III.8 donne les gammes d'énergie pour lesquelles les défauts présents peuvent participer au mécanisme. Nous avons une zone spectrale par mécanisme, suivant le processus nécessitant deux photons (l'ionisation ou la neutralisation du défaut), dans laquelle doit se trouver le défaut intermédiaire  $V$ . L'identification du défaut  $V$  n'est pas aisée et il est possible de trouver des résultats disparates dans la littérature essentiellement basés sur des calculs DFT (dans le cadre de l'approximation de densité locale, ou LDA) [de Walle 01, Zhang 01, Janotti 05]. Peu de résultats expérimentaux

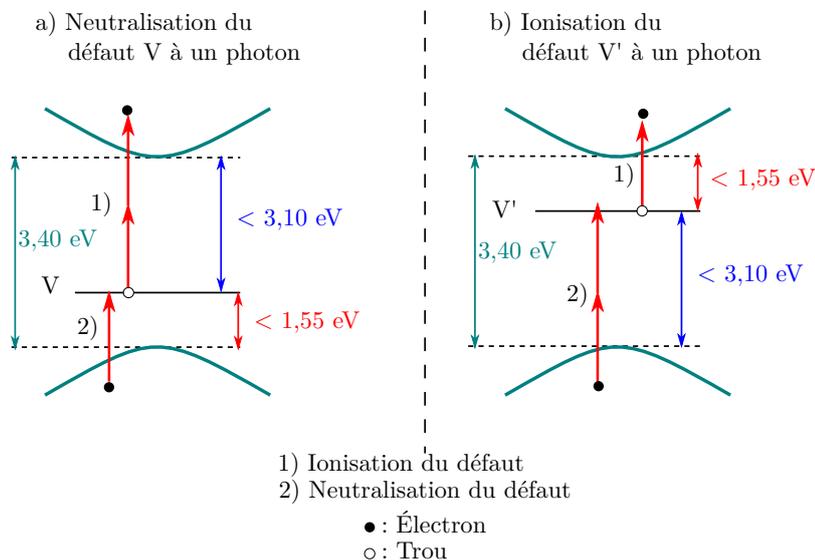


FIGURE III.7 – Schéma décrivant les deux possibilités de création de porteurs de charges à partir d'un défaut  $V$  profond dans le gap.

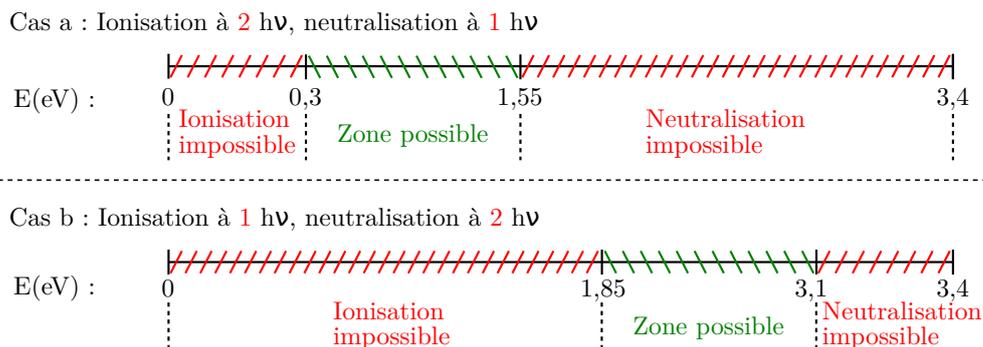


FIGURE III.8 – Diagramme d'énergie repérant les zones spectrales dans le gap pour lesquelles les défaut présents peuvent participer au mécanisme. Ces zones sont une conséquence directe des « règles » données dans la figure III.7.

sont disponibles sur la localisation dans le gap de défauts pouvant être associés à  $V$ , et plusieurs tentatives conduisent aux lacunes d'oxygène, encore notés  $V_O$ , mais avec des incertitudes importantes sur son énergie [Carlos 01, Vlasenko 05], possiblement de l'ordre de 1 eV sous le bas de la bande de conduction. Notre travail n'est pas ici l'identification de ce défaut  $V$ , il s'agit de proposer un mécanisme plausible permettant une cohérence entre les résultats obtenus.

Plusieurs interrogations sur les conséquences de ce modèle apparaissent :

- Du fait de la nécessité de la présence d'un défaut profond, et de la brièveté de l'interaction (la durée de l'impulsion IR), un phénomène de « saturation » est susceptible d'apparaître lorsque l'énergie de l'impulsion IR augmente, ce qui ne semble pas être le cas dans les spectres expérimentaux,
- Dans le même ordre d'idée, la concentration de défauts profonds doit rester raisonnable. Dans le cas contraire, le cristal n'est plus incolore, du fait de la concentration importante en défauts,
- Il est implicitement fait l'hypothèse que l'efficacité de formation de FX est bien plus faible que l'efficacité de piégeage des porteurs de charge par  $D^0$ . En effet, du fait de la rapidité de l'interaction (tant que l'impulsion laser est présente), les porteurs de charges pouvant former FX sont présents en même temps dans le cristal.
- L'identité des défauts capables de satisfaire ce mécanisme de création des porteurs de charges est difficile à déterminer,
- Ce mécanisme est en compétition avec la création directe d'une paire électron-trou par absorption directe de trois photons. L'absorption directe de trois photons mène à la création de FX par recombinaison d'une paire électron-trou primaire, il est alors nécessaire de supposer que l'absorption directe de trois photons est très défavorisée par rapport au mécanisme décrit plus haut, hypothèse pouvant être raisonnable du fait que la section efficace d'un processus à trois photons est beaucoup plus faible que celle d'un processus à deux photons.

Dans ce modèle, nous ne prenons pas en compte le déplacement du niveau de défaut entre l'état neutre et l'état ionique. Dans l'article de Sheetz et al. [Sheetz 09], sur la lacune d'oxygène, la simulation montre que le spectre d'absorption de la lacune se déplace vers les basses longueurs d'onde lorsque la lacune est ionisée une fois. Ce déplacement des niveaux entraîne l'impossibilité pour certains défauts de participer au mécanisme.

En conclusion sur ce mécanisme, ce modèle possède de nombreux degrés de liberté, ce qui a pour conséquence une difficulté certaine pour effectuer des estimations claires quant à son efficacité. Néanmoins, il permet de donner une réponse plausible à la question de l'absence d'émission de FX sous excitation à trois photons. L'absence d'émission de FX sous excitation IR a pour conséquence forte que l'émission associée à la bande A ne peut être attribuée, comme nous l'avons fait initialement lors du paragraphe sur les spectres en fonction de la température sous excitation UV (section III.2.1), à une émission associée à l'exciton libre. Nous avons donné plus haut comme assignation la dernière hypothèse envisagée alors, stipulant que cette bande est associée à l'émission d'un exciton piégé sur un défaut accepteur. Néanmoins, peu d'articles attribuent, dans le cas d'un cristal non intentionnellement dopé, l'émission à 3,31 eV à ce type de recombinaison.

### III.2.3 Premières conclusions sur les spectres d'émission excitonique du cristal

Les mesures de spectres de luminescence excitonique sur le cristal sous excitation avec des photons UV (266 nm) ont donné plusieurs informations :

- À 15 K, le spectre est dominé par l'émission DX et ses répliques. L'émission associée à FX est, elle, bien plus faible,
- Pour des températures plus élevées, la bande A, située à 3,31 eV, ainsi que ses répliques phononiques deviennent observables. L'assignation de cette bande, suite à ces seules observations, n'est pas définitive, deux hypothèses pouvant être émises. La première étant que cette bande est une réplique phononique de l'exciton libre avec l'émission d'un phonon TO (FX-TO). La deuxième correspond à la recombinaison d'un exciton piégé sur un défaut accepteur (AX). Chacune de ces assignations sont sujettes à controverses,
- À température ambiante, le spectre d'émission est constitué d'une seule bande large, composée des différentes émissions associées à l'exciton libre et la bande A.

Le spectre de luminescence est constitué de deux groupes de bandes. Le premier est associé à l'exciton lié (DX, TES, DX-nLO), et domine le spectre à basse température. Le deuxième groupe (FX, A, A-nLO) domine le spectre de luminescence à plus haute température, « profitant » de la rapide diminution d'intensité de luminescence des bandes liées à DX.

Dans le cas où le cristal est excité par le faisceau IR, trois différences par rapport au cas référence UV sont apparues :

- À température ambiante, le pic de luminescence, de profil similaire à celui obtenu lorsque le cristal est excité par le faisceau UV, est décalé de 160 meV par rapport à celui-ci.
- À des températures intermédiaires, la luminescence associée à la relaxation de l'exciton libre, située à 3,37 eV sous excitation UV, est absente du spectre. Ceci est particulièrement visible sur la figure III.5. Cette absence d'émission est responsable du décalage de 160 meV entre les spectres sous excitation UV et IR obtenus à température ambiante,
- À température intermédiaire, la bande A ainsi que ses répliques phononiques dominant rapidement le spectre d'émission excitonique.
- L'émission de l'exciton lié, disparaissant aux alentours de 120 à 140 K sous excitation UV, disparaît sous excitation IR dès 70-80 K. Cela peut provenir des effets de réabsorption de la luminescence dans les queues de Urbach, plus importants sous excitation IR de par la proportion plus grande d'excitations en volume.

Un mécanisme permettant la formation des électrons et des trous non appariés a été envisagé pour répondre à la question de l'absence d'émission de l'exciton libre sous excitation IR. Il permet la formation d'excitons liés sans passer par l'exciton libre, mais nécessite de nombreuses hypothèses, dont certaines sont difficiles à vérifier. Du fait de l'absence d'émission de FX sous excitation IR, il est a priori impossible d'assigner la bande A à une réplique phononique de FX. Il s'agirait par conséquent de la recombinaison d'un exciton piégé sur un défaut accepteur. L'évolution de l'intensité de luminescence de la bande A avec la température peut s'expliquer par les effets communs à DX et AX vis à vis de la température, la population de

DX diminuant bien plus vite que celle de AX, les excitons libres libérés du piègeage formant ainsi en partie des AX supplémentaires.

Nous avons à notre disposition des nano-particules (NP), de dimensions de l'ordre de 40 nanomètres. Du fait de cette différence de taille entre le cristal et les NP, la contribution des excitons proches de la surface sera augmentée au détriment de ceux qui se trouvent dans le volume. Le plan suivi sera le même que pour l'étude sur le cristal, à savoir une étude en régime d'excitation à un photon UV (servant de référence), puis ensuite en régime d'excitation à 3 photons IR.

### III.3 Luminescence des nanoparticules synthétisées par LECBD

Les nanoparticules sont déposées sur un substrat de silicium. Le dépôt de NP, du fait du processus, est inhomogène en épaisseur, celle-ci étant maximale au centre de l'échantillon, de l'ordre de 100 nm. Le volume des NP est de  $4,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ .

De manière analogue aux mesures effectuées sur le cristal macroscopique, nous commençons notre étude par le spectre de luminescence excité par le faisceau UV, à température ambiante, et à basse température. Nous étudierons ensuite l'influence de la température sur les spectres. Le même cheminement sera suivi pour le mode d'excitation à trois photons IR.

#### III.3.1 Spectre de luminescence des excitons libres dans les NP à température ambiante

Dans un premier temps, nous étudions le spectre de luminescence de l'exciton libre, dans les NP à température ambiante (300 K). Lors de l'étude du cristal, le passage d'une excitation à un photon UV à une excitation à trois photons IR entraînait une modification du spectre de luminescence. En effet, la disparition de l'émission associée à l'exciton libre seul coïncidait à « l'exaltation » de l'émission de l'exciton lié AX et de ses répliques. Ces modifications dans la relaxation se répercutaient sur l'émission à température ambiante, avec un écart d'énergie de 160 meV entre l'émission résultant d'une excitation à un photon, et l'émission provenant d'une excitation à trois photons.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Sous excitation UV, l'énergie par impulsion est fixée à 50 nJ, non focalisée. La densité maximale d'excitations créée est de  $4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , correspondant à une valeur moyenne de 1,9 excitations maximum par NP, décroissante avec l'épaisseur du dépôt ;
- Sous excitation IR, l'énergie infrarouge utilisée est de 4  $\mu\text{J}$ , focalisée sur un diamètre de 281  $\mu\text{m}$ . La densité d'excitations créée est de  $8,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Cela correspond à une moyenne de 0,37 excitations par NP.

Les spectres obtenus sont présentés en figure III.9.

Nous observons que, pour les deux modes d'excitation, le spectre d'émission n'est pas structuré, de manière analogue au cas du cristal. Sous excitation UV, la bande est centrée à 3,283 eV (378 nm) de largeur 105 meV à mi-hauteur, valeur plus grande que dans le cas du cristal (90 meV). Il est connu que dans le cas de systèmes dont la taille est de quelques dizaines de nanomètres, les bandes spectrales sont plus larges

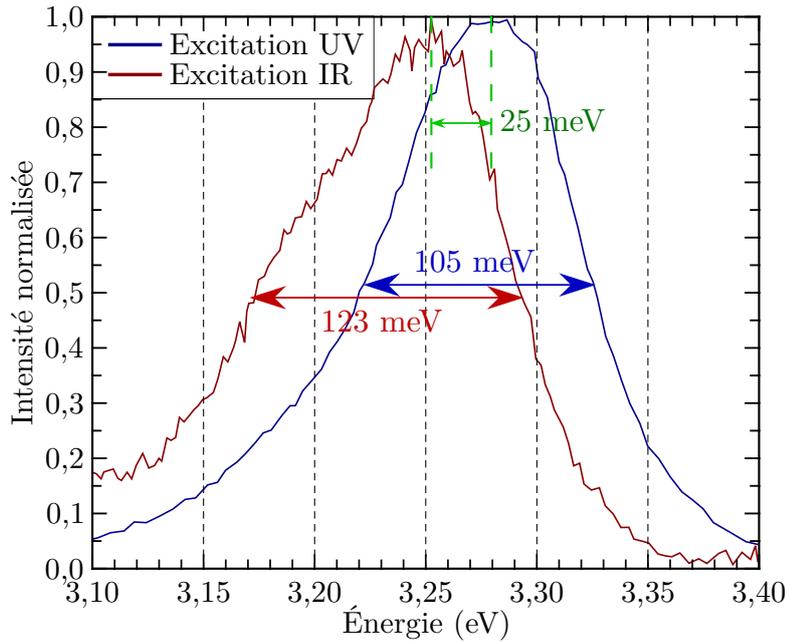


FIGURE III.9 – Spectre de luminescence de l'exciton libre dans les NP à 300 K, pour les deux modes d'excitation UV (courbe bleue) et IR (courbe rouge).

que dans un système de taille macroscopique. L'élargissement reste faible, ce qui est vraisemblablement dû au fait que la taille des NP (environ 40 nm) est grande devant celle de l'exciton libre (environ 2 nm).

Nous observons de plus que la bande de luminescence se trouve à la même position spectrale que dans le cas du cristal, signe que les excitons ne subissent pas de confinement par les parois des NP. Dans les nano-systèmes de petite taille, les excitons peuvent être confinés par le faible volume des particules. Ce confinement quantique entraîne un décalage de l'émission excitonique vers les grandes énergies d'émission par une augmentation du gap. Dans notre cas, les NP sont grandes par rapport à l'exciton (un facteur 20). Ces effets de confinement ne sont effectifs que pour des nano-particules de très petite taille, de quelques nanomètres de rayon.

Sous excitation IR, la bande de luminescence est centrée à 3,255 eV (381 nm), avec la présence d'une seconde bande à 3,196 eV (388 nm). La largeur spectrale de l'émission lumineuse est plus grande que sous excitation UV, et probablement due à la contribution des deux bandes observées. Le décalage entre l'émission sous excitation UV (3,283 eV) et sous excitation IR est beaucoup plus faible, d'environ 25 meV du maximum des spectres. Le décalage du maximum d'émission de luminescence sous excitation à 3 photons est fortement diminué par la taille réduite du système. Cela peut peut-être s'expliquer par la diminution de l'intensité de luminescence de toutes les émissions situées dans la partie à basse énergie du spectre d'émission à basse température (les répliques phononiques ainsi que l'émission AX). Pour cela, il est nécessaire de mesurer le spectre de luminescence des NP à basse température.

### III.3.2 Spectre de luminescence de l'exciton lié à 15 K dans les NP

Les NP sont maintenues à 15 K. À cette température, l'émission excitonique est dominée par les excitons liés DX.

Les conditions expérimentales, identiques aux mesures à 300 K sont les suivantes :

- Sous excitation UV, l'énergie par impulsion est fixée à 50 nJ, non focalisée. La densité maximale d'excitations créée est de  $4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,
- Sous excitation IR, l'énergie infrarouge utilisée est de  $4 \mu\text{J}$ , focalisée sur un diamètre de  $281 \mu\text{m}$ . La densité d'excitations créée est de  $8,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

La figure III.10 présente les résultats obtenus.

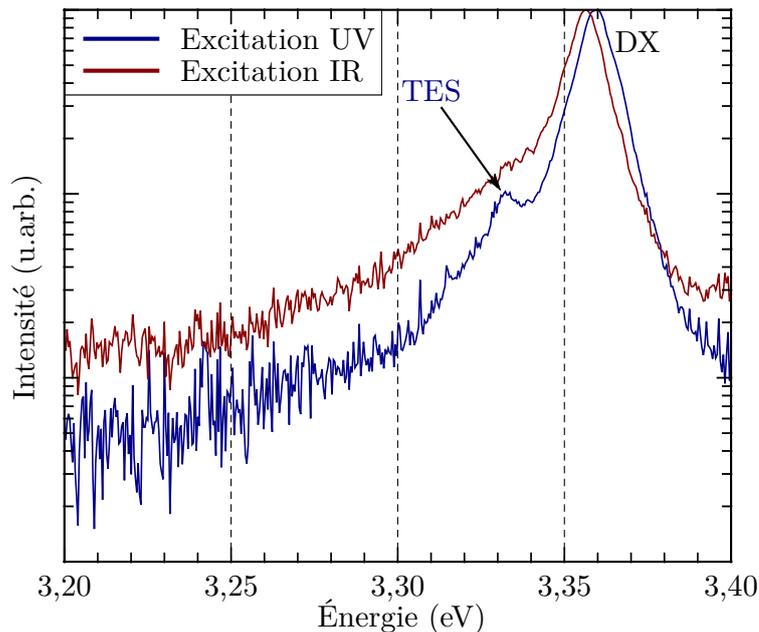


FIGURE III.10 – Spectre de luminescence de l'exciton lié à 15 K dans les NP, pour les deux modes d'excitation UV (courbe bleue) et IR (courbe rouge).

Nous constatons que le spectre est très différent de celui pour le monocristal dans les mêmes conditions, et ce pour les deux modes d'excitation.

Sous excitation UV, nous observons un pic d'émission à 3,360 eV que nous pouvons attribuer au mélange éventuel exciton libre-exciton lié, avec une domination de l'émission par DX. Un premier constat est que ce pic est plus large que dans le cas du cristal (3 meV, proche de la résolution maximale du spectromètre), avec une largeur à mi-hauteur de 11 meV. Cette différence de largeur peut être attribuée à l'effet de taille des NP par rapport au cristal. En revanche, la largeur à mi-hauteur du pic DX ne change pas entre les deux régimes d'excitation, avec une valeur d'environ 10 meV.

Un deuxième pic est visible à 3,332 eV. Cela correspond à une différence d'énergie de 28 meV par rapport au pic principal. Du fait de la différence d'énergie par rapport à la bande DX, nous attribuons cette bande à l'émission TES.

Sous excitation IR, la bande à 3,33 eV, ne se démarque pas par rapport au spectre sous excitation UV. De plus, le rapport signal à bruit sous excitation IR est moins grand que sous excitation UV. À cela s'ajoute un décalage de 3 meV entre le pic DX

sous excitation UV (3,360 eV), et sous excitation IR (3,357 eV), décalage présent dans le cas du cristal, bien que moins important (de l'ordre de 1 meV dans ce cas).

À la différence du cristal, nous n'observons aucun pic pouvant correspondre aux répliques phononiques de DX. Il semblerait que le couplage exciton lié-phonon, à l'origine de l'émission des répliques phononiques, soit sensible à la taille du système dans lequel se trouve DX au cours de sa relaxation. Dans les NP, la surface est omniprésente. Le couplage exciton-phonon peut dépendre de la proximité de la surface, l'intensité du couplage diminuant au point de faire disparaître les répliques phononiques du spectre lorsque tous les excitons sont trop proches de la surface.

Pour vérifier cela, il est possible d'utiliser le cristal, avec un rayonnement dont la profondeur d'absorption est très faible. Ce type de rayonnement se trouve dans le VUV, et fait l'objet du chapitre V.

Nous observons de plus qu'aucune émission ne semble présente dans le spectre à 3,31 eV, position de la bande AX dans le cristal. À basse température, l'émission de cette bande est très faible, et peut être cachée dans l'épaule de la bande DX. Du fait de son comportement, il est nécessaire de mesurer le spectre de luminescence pour des températures plus élevées, mesures que nous présentons dans la section suivante.

## III.4 Influence de la température sur le spectre d'émission excitonique des NP

Nous effectuons maintenant l'étude de l'influence de la température sur le spectre de luminescence excitonique des NP. La fluence d'excitation est fixée pour chaque expérience à des valeurs pour lesquelles les excitations sont isolées.

### III.4.1 Influence de la température de l'échantillon sur les spectres d'émission sous excitation UV

La température de l'échantillon a un grand effet sur le spectre de luminescence obtenu. Les mesures sur le cristal ont montré une grande richesse, avec la présence de deux ensembles de bandes reliés à la condition selon laquelle l'exciton est piégé sur un défaut ou non (voir section III.2.1). Dans le cas des NP, les mesures effectuées précédemment ont montré que la taille réduite des NP a un effet profond sur le spectre d'émission, les répliques phononiques de DX étant totalement absentes. À 15 K, les émissions associées à l'exciton AX sont peu intenses, et deviennent observables dans le cristal pour des températures plus élevées. Pour examiner cela, nous effectuons une série de mesures en fonction de la température, pour une énergie d'excitation fixée à 50 nJ, sans focalisation, créant une densité d'excitations maximale en surface de  $4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le nombre moyen d'excitations par NP est au maximum de 1,9 excitations par NP. Les résultats sont présentés en figure III.11.

Nous observons, au fur et à mesure que la température augmente, un décalage de l'émission vers les grandes longueurs d'onde. La transition entre le spectre d'émission à basse température, et celui obtenu à température ambiante se fait de manière continue. Aux alentours de 40-50 K, une émission située à 3,374 eV apparaît. Cette émission, avec un décalage de 14 meV par rapport à la bande DX est associée à l'exciton libre FX. Néanmoins, le positionnement précis de la bande est délicat. L'émission

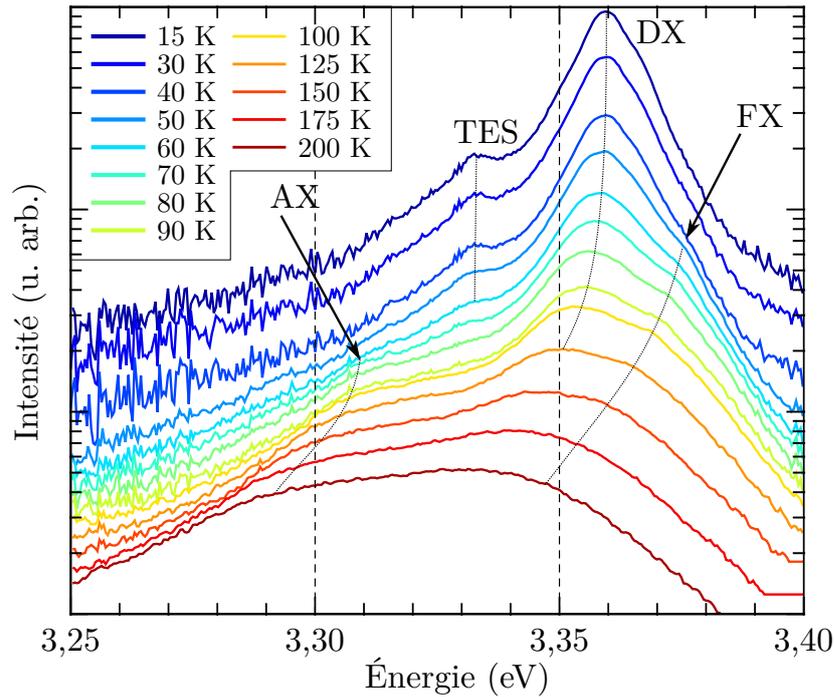


FIGURE III.11 – Spectres d’émission des nanoparticules excitées par un faisceau UV, pour des températures allant de 15 (courbe bleue foncée) à 300 K (courbe rouge foncée).

à 3,332 eV, assignée à la transition TES, diminue rapidement avec la température. Cela est cohérent avec le fait que cette bande est liée à la désexcitation de DX.

Nous constatons que les répliques phononiques n’apparaissent pas clairement dans le spectre des NP, et ce quelle que soit la température de l’échantillon. À 70 K, une émission située à 3,31 eV semble émerger du bruit. Cette position correspond à la bande AX, parfaitement résolue dans le cas du cristal. Son intensité est très faible ici.

### III.4.2 Influence de la température de l’échantillon sur les spectres d’émission excités par le faisceau IR

Nous faisons varier la température de 15 à 200 K<sup>1</sup>, à intervalles réguliers. Toutes les acquisitions sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (énergie par impulsion de 4  $\mu\text{J}$  focalisée, zone excitée inchangée tout au long de l’expérience). La densité d’excitations maximale créée en surface est de  $8,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . La figure III.12 présente les résultats obtenus.

Nous observons plusieurs comportements intéressants :

- De manière analogue au cristal, le passage du régime d’excitation UV à IR entraîne la disparition de l’émission associée à l’exciton libre FX ;
- L’intensité de luminescence diminue dans les mêmes proportions dans les deux régimes. Cela n’est pas le cas avec le cristal, où le mode d’excitation (à un

1. La mesure à 300 K, présentée en début de section sur les mesures sous excitation IR, n’est pas présentée ici car elle n’apporte pas d’informations supplémentaires.

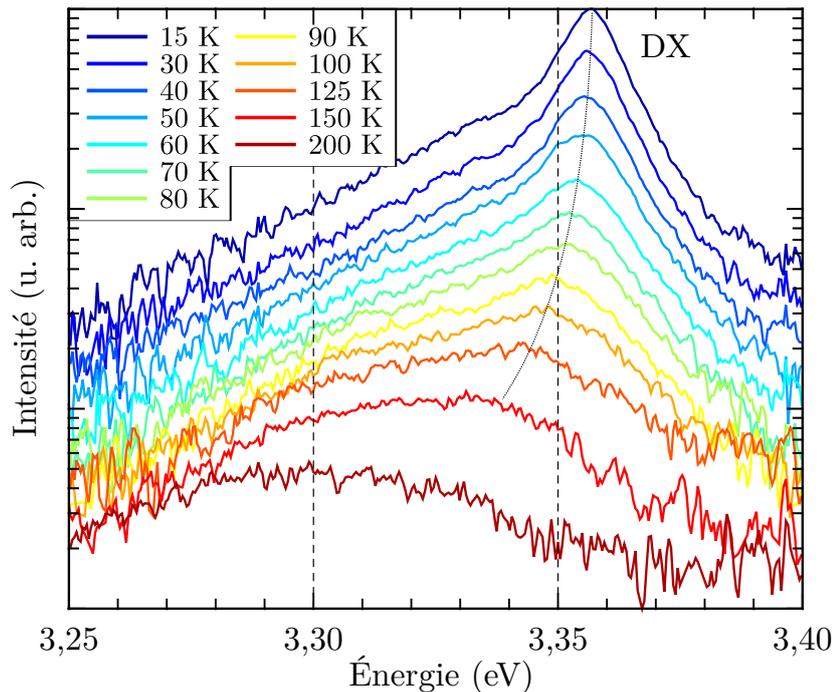


FIGURE III.12 – Spectres d’émission des nanoparticules excitées par le faisceau IR, pour des températures allant de 15 à 200 K.

photon UV ou trois photons IR) influe fortement sur le comportement de DX avec la température. Cela peut étayer l’hypothèse de l’effet de réabsorption dans les queues de Urbach du fait du profil de densité d’excitation, celui n’étant pas influent dans le cas des NP. Néanmoins, le signal de luminescence est moins important ici ;

- L’évolution du spectre avec l’augmentation de la température est assez similaire dans les deux régimes d’excitation (voir la figure III.13 sur la comparaison entre les deux modes d’excitation).

De manière analogue aux mesures effectuées sous excitation UV, les répliques phononiques de DX ne sont pas détectées dans le spectre d’émission, quelle que soit la température de l’échantillon. Il est à noter que la bande A, associée dans la section sur le cristal à la recombinaison d’exciton piégés sur des défauts accepteurs, est peu intense dans le spectre d’émission des NP, quelles que soient les conditions. Ses répliques AX-nLO sont elles complètement absentes du spectre, de manière analogues aux répliques DX-nLO.

Le comportement à haute température est semblable au cristal, dans le sens où dans les deux cas, le pic à température ambiante résulte du décalage des différentes émissions vers les basses énergies, avec un élargissement des pics. Cela laisse à penser que l’épaule de l’émission DX à basse énergie est un mélange des différentes émissions observées dans le cristal, et pas clairement détectées dans les NP. Néanmoins, cette hypothèse reste difficile à prouver, d’autant plus que la largeur spectrale des émissions semble telle dans les NP qu’elles ne forment qu’une seule bande, asymétrique avec une queue vers les basses énergies<sup>2</sup>. Le débat reste par conséquent

2. Les répliques phononiques, telles que nous les avons observées dans le spectre d’émission du

ouvert sur la présence et l'origine d'une émission dans la partie à basse énergie du spectre d'émission excitonique des NP.

La figure III.13 , en page 108 présente l'évolution du spectre d'émission des NP en fonction de la température, pour les deux modes d'excitation. Les énergies d'excitation utilisées sont celles des deux sections précédentes :

- Excitation UV : 50 nJ par impulsion non focalisée, correspondant à une densité d'énergie maximale en surface de  $4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,
- Excitation IR : 4  $\mu\text{J}$  par impulsion focalisée, correspondant à une densité d'énergie maximale en surface de  $8,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Nous observons, pour toutes les températures, un décalage spectral entre les deux modes d'excitation sur le spectre d'émission. L'absence d'émission provenant de l'exciton libre sous excitation IR (courbes rouges) est clairement visible. Cette absence a pour conséquence le décalage du maximum d'émission, pour toutes les températures. Le décalage aux températures plus élevées est moins important que pour le cristal, vraisemblablement dû à la taille réduite des NP par rapport au cristal. Du fait du couplage exciton-phonon bien moins important dans les NP que dans le cristal, le décalage entre les deux émissions, dû en partie aux répliques phononiques de AX, s'en retrouve diminué. Pour rappel, dans le cas du cristal, la bande de luminescence à température ambiante résulte de l'émission des excitons liés AX exclusivement sous excitation IR, alors que FX participe à l'émission sous excitation UV. L'existence du décalage entre les deux modes d'excitation semble indiquer que, malgré le fait que les répliques phononiques ne soient pas visibles dans le spectre, celles-ci participent malgré tout à la relaxation de l'exciton.

D'autres mesures, sur des NP beaucoup plus petites, synthétisées suivant une autre technique, ont été effectuées. La section suivante décrit les résultats obtenus.

---

cristal, possèdent une « queue » vers les hautes énergies

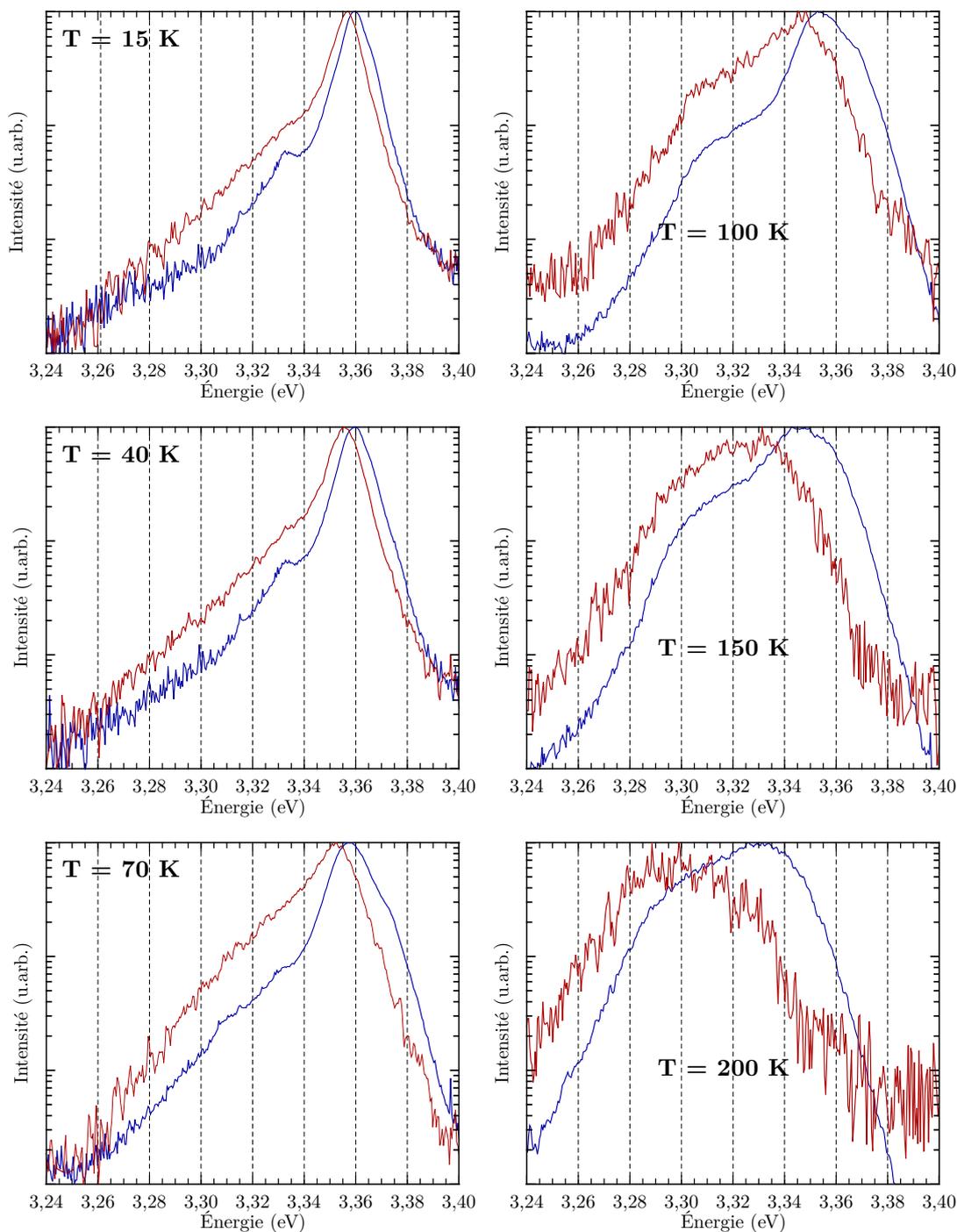


FIGURE III.13 – Évolution du spectre d'émission des nano-particules en fonction de la température, pour le mode d'excitation à un photon (courbes bleues), et à trois photons (courbes rouges).

### III.4.3 Un autre exemple de nano-particules, celles synthétisées par voie super-critique

Une autre technique de synthèse, développée à l'ICMCB<sup>3</sup>, permet de synthétiser des NP de taille variable, aux propriétés intéressantes. Nous avons effectué des mesures sur ces NP de ZnO synthétisées par voie super-critique [Roig 11, Ilin 13], dont la taille est comprise entre 2 et 3 nm.

#### i) Technique de synthèse

Le procédé expérimental de synthèse de ces NP, décrit dans l'article de Roig et al. [Roig 11], et de Ilin et al. [Ilin 13] est le suivant. Cette technique utilise les propriétés de fluides à haute température et pression, dans un circuit microfluidique dans l'article de Roig et al., puis ensuite sur un système plus grand (millifluidique) dans le but d'augmenter la quantité de NP produites. Les précurseurs de l'oxyde de zinc sont un mélange d'acétylacétonate de zinc et d'eau. Il est ajouté au mélange du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  pour accélérer la réaction d'hydrolyse de l'acétylacétonate de zinc. Enfin, le trioctylphosphine (TOP) joue le rôle de ligand.

Le réacteur consiste en deux capillaires coaxiaux en silice. Le capillaire situé à l'intérieur contient le mélange d'acétylacétonate de zinc, d'eau et de  $H_2O_2$  auquel est ajouté de l'éthanol. Le TOP est amené dans le réacteur par le capillaire externe, dissous dans de l'éthanol. La figure III.14 présente le dispositif de synthèse des NP.

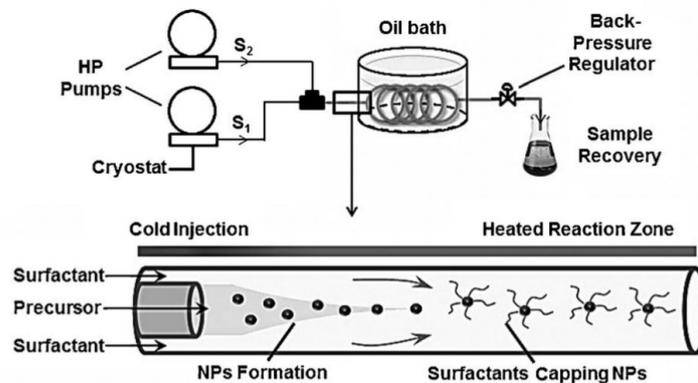


FIGURE III.14 – Dispositif expérimental de synthèse des NP par voie super-critique. D'après [Roig 11].

La réaction se fait à la sortie du capillaire interne, à une température de 250 °C et une pression de 25 MPa. Du fait de ces conditions de températures et de pressions, les NP obtenues possèdent de bonnes propriétés structurales. Il a été montré de plus que ces NP sont un système de type cœur-coquille, le cœur de la NP étant du ZnO, et la coquille est composée de ZnO<sub>2</sub>. Les NP obtenues sont de taille contrôlée, allant de 3 nm à plus de 10 nm. Pour les NP de 3 nm, la présence de cette coquille de ZnO<sub>2</sub> n'est pas assurée. Les premières mesures de spectres de luminescence font état de l'absence de luminescence dans le domaine visible, avec une forte émission UV. Cette absence d'émission dans la partie visible du spectre de luminescence est un bon indice quant à la qualité de ces NP.

3. Institut de Chime de la Matière Condensée de Bordeaux.

## ii) Spectres de luminescence des NP synthétisées par voie super-critique

La figure III.15 présente les résultats obtenus, à  $T = 15, 30$  et  $70$  K, pour des NP de  $3$  nm de diamètre, sous excitation à un photon. Les mesures présentées ici ont été effectuées à l'ICMCB. La comparaison entre leur mesure sur le cristal (courbe verte) et la nôtre (courbe bleue) montrent que leur spectromètre possède une moins bonne résolution. Les courbes ont été décalées arbitrairement verticalement les unes par rapport aux autres.

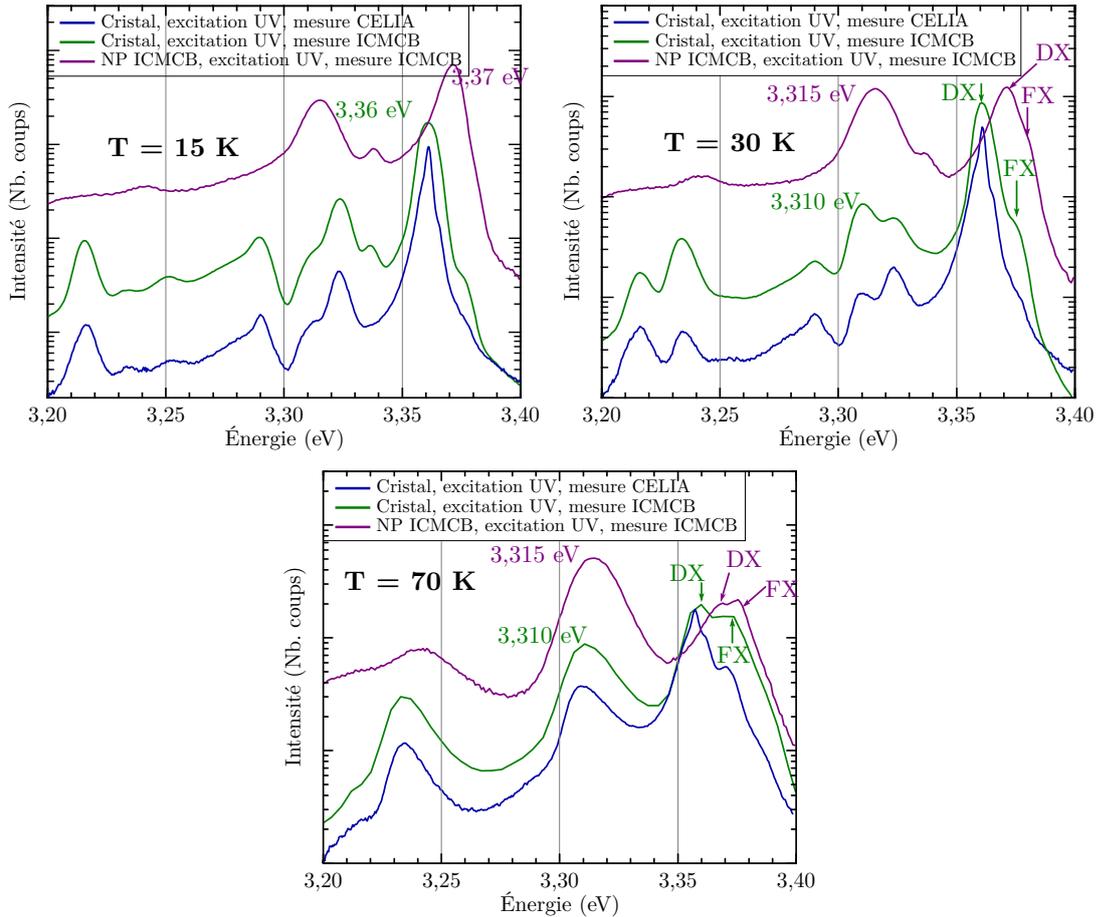


FIGURE III.15 – Spectres de luminescence des nano-particules synthétisées par voie super-critique, comparé à la mesure sur le cristal massif, pour  $T = 15, 30$  et  $70$  K.

Nous observons, par rapport au cristal, un décalage de l'émission principale vers les grandes énergies de photon (de  $3,36$  eV dans le cristal vers  $3,37$  eV dans les NP), ce qui peut être la signature d'un confinement des excitons dans la NP. En effet, la taille des NP utilisées est de l'ordre de  $3$  nm, valeur proche du rayon de Bohr de l'exciton. Il est donc raisonnable de penser que la taille extrêmement réduite des ces NP conduit au confinement des excitons.

Du fait de la taille réduite des NP, il est raisonnable de supposer que le nombre de défauts donneurs disponibles pour le piégeage des excitons libres dans une NP est extrêmement faible. Un calcul simple, en supposant que la densité de défauts donneurs présents est de l'ordre de  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ , indique que une NP de  $3$  nm, avec un volume de  $1,13 \times 10^{-19}$   $\text{cm}^3$ , possède en moyenne  $0,001$  défaut. Par conséquent,

il est difficile de supposer que l'émission associée aux excitons liés DX soit présente dans le spectre d'émission. Néanmoins, avec l'augmentation de la température, une émission située dans la partie haute énergie du pic principal devient visible, de manière analogue au cas du cristal où l'émission de l'exciton FX devient visible à plus haute température. Cette évolution avec la température semble indiquer que le pic à 3,37 eV à 15 K est lié à l'émission de l'exciton DX. Néanmoins, il subsiste une incertitude quant à cette assignation. En effet, à la température de 70 K, la différence d'énergie entre les deux émissions attribuées à DX et FX est environ de 6 meV. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue dans le cristal. Une autre assignation peut être effectuée. Du fait du très faible nombre de défauts a priori présents dans ces NP, il peut sembler plus raisonnable de supposer que l'émission visible à basse température correspond à l'émission de FX, et non de DX. Cela suppose qu'il n'y a pas d'effet de confinement. De fait, l'émission visible côté haute énergie du pic pour des températures plus grandes peut correspondre, du fait de la différence d'énergie, à la relaxation d'excitons libres provenant de la bande de valence B [Muth 99, Meyer 04]. Il est nécessaire d'effectuer des mesures supplémentaires, notamment avec des photons IR, dans le but de répondre à cette question.

Le troisième point intéressant est la présence d'une émission, dès la température de 15 K, située à 3,315 eV. Du fait de sa position proche de celle de la bande AX que nous observée dans le cristal, il est envisageable que cela soit la même émission. Cette assignation soulève les mêmes questions de concentration des impuretés que pour le pic DX. La présence d'impuretés donneuses et acceptrices dans des nano-systèmes de taille aussi petite est difficile à appréhender. De plus, le processus de synthèse est très différent de celui utilisé pour les deux autres systèmes étudiés. Notamment, les précurseurs chimiques sont différents, ce qui induit a priori l'implantation d'impuretés de nature différente. De plus, dans ces NP, il est possible de détecter une émission à 3,24 eV. Il se trouve que c'est la réplique à un phonon LO de la bande AX, à 3,315 eV.

L'étude de ces NP nécessite d'être approfondie, notamment par l'utilisation d'un spectromètre possédant une meilleure résolution dans le but d'améliorer la détermination des maxima d'émission. Dans ces NP, le couplage exciton-phonon est possible, alors que la taille des NP utilisées ici (3 nm) est beaucoup plus faible.

#### III.4.4 Premières conclusions sur les mesures effectuées sur les NP

Le spectre de luminescence des NP est très différent de celui du cristal massif. Que ce soit sous excitation UV ou IR, les répliques phononiques des deux excitons sont absentes du spectre de luminescence, tandis que l'émission DX est plus large d'un facteur 3 par rapport au cas du cristal. Néanmoins, de manière analogue au cas du cristal, le passage du mode d'excitation UV à IR entraîne la disparition de l'émission associée à l'exciton libre, normalement située 12 meV du côté haute énergie du maximum de la bande DX.

La disparition des émissions à plus basse énergie, issues du couplage entre les excitons et les phonons, semble indiquer que ce couplage ne peut avoir lieu si l'exciton est trop proche de la surface. Dans le cas des NP, contrairement au cristal, l'exciton est toujours proche de la surface. Il s'en suit que l'exciton est déstabilisé

par cette proximité. Ce constat concorde avec les mesures de cinétiques effectuées dans le chapitre suivant, montrant une forte accélération du déclin de luminescence de l'exciton lié dans les NP par rapport au cristal, accélération vraisemblablement due aux effets de surface permettant une relaxation non radiative des excitons.

La mesure de spectres de luminescence sur une autre système de taille nanométrique synthétisé par technique millifluidique met en évidence l'importance de la prise en compte de la technique de synthèse utilisée pour la compréhension des résultats. Dans ces NP, plus petites (environ 3 nm), une émission est présente aux alentours de 3,31 eV dès 15 K, contrairement aux NP plus grandes synthétisées par LECBD, et assignée à l'exciton piégé sur un défaut accepteur. La présence de cette émission dans ces petites NP pose la question de l'implantation de défauts de chaque système :

- Dans la technique LECBD, la croissance des NP s'effectue librement. Il est ainsi raisonnable de penser que la surface obtenue possède peu de défauts issus de contraintes mécaniques. De plus, les précurseurs utilisés dans la synthèse sont les mêmes que pour la synthèse de cristaux, à savoir une poudre ultra-pure (sans la dissolution dans une solution d'hydroxydes d'alcalins). En revanche, la surface étant à nu, des impuretés peuvent s'adsorber, modifiant localement le diagramme de bandes.
- Pour la technique millifluidique, plusieurs composés en plus du zinc et de l'oxygène sont utilisés. De fait, les impuretés pouvant être implantées sont par nature différentes. De plus, il est fait état de la présence d'une coquille de  $\text{ZnO}_2$  entourant les NP de plus grande taille obtenues via cette méthode. Bien que la présence de cette coquille pour des NP de 3 nm ne soit pas confirmée, il est envisageable que la surface de ces NP soit différente de celle des NP obtenues par LECBD.

Il est nécessaire d'effectuer une étude plus approfondie de ces NP, les résultats préliminaires obtenus ici ne permettant pas de conclure. Un autre résultat intéressant concernant ces NP est le décalage de l'émission excitonique (le pic DX/FX) vers les courtes longueurs d'onde, par rapport aux autres NP. Ce décalage peut être dû au confinement des excitons dans les NP, les NP étant de taille comparable à celle des excitons dans ZnO. Ce décalage peut aussi être interprété comme étant une absence d'émission de DX, hypothèse pouvant se justifier par le nombre de défauts moyen présent dans un NP qui est très petit.

### III.5 Influence de la densité d'excitation sur le spectre de de luminescence excitonique

Dans cette section, la température de l'échantillon (cristal ou NP) est fixée, tandis que la densité d'excitation maximale créée en surface varie de  $10^{16}$  à  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . La première partie traite de l'augmentation de l'intensité de luminescence en fonction du flux excitateur pour le cristal massif, sous les deux modes d'excitation UV et IR. La deuxième partie analyse l'augmentation les effets de la densité d'excitation sur le spectre de luminescence des NP (synthétisées par LECBD). Enfin, le paragraphe III.5.4 discute de l'ensemble des résultats obtenus, et plus particulièrement de l'exposant  $k$  donné par l'ajustement de l'intensité de luminescence en fonction du flux excitateur.

### III.5.1 Effet de la fluence d'excitation sur le spectre d'émission du cristal

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la densité d'excitation sur le spectre d'émission du cristal, pour différentes températures. À 300 et 15 K, les mesures ont été effectuées pour les deux modes d'excitation (UV et IR). Sous excitation UV, deux températures supplémentaires ont été étudiées : 40 K, où les bandes associées aux excitons FX, DX et AX sont présentes, et 100 K, où l'intensité de luminescence des deux excitons FX et DX sont du même ordre.

#### i) Influence de la densité d'excitation sur le spectre d'émission du cristal à 300 K

Lorsque l'échantillon est excité avec le faisceau UV, un seul photon suffit pour promouvoir un électron dans la bande de conduction. Nous nous attendons par conséquent à ce que l'intensité du signal de luminescence varie linéairement avec l'énergie d'excitation, sous réserve que le rendement de luminescence de l'échantillon reste constant. À contrario, lorsque l'échantillon est excité par le faisceau IR, trois photons sont nécessaires pour former les excitons DX et AX, les seuls présents dans le cristal sous excitation IR. Dans le cas où l'absorption nécessite trois photons, nous nous attendons à ce que l'intensité de luminescence varie avec le cube de l'énergie d'excitation à cause de l'absorption de 3 photons. En effet, l'intensité de luminescence est proportionnelle au nombre d'excitons présents dans le cristal,  $I_{lum} \propto n_{exc}$ . Dans le cas où la formation d'un exciton dans le cristal nécessite trois photons, le nombre d'excitations créées par l'impulsion varie avec le cube de l'énergie laser  $n_{exc} \propto I_{las}^3$ . De ces considérations nous en déduisons  $I_{lum} \propto I_{las}^3$ .

La figure III.16 présente les résultats obtenus à 300 K, pour les deux modes d'excitation. La gamme d'énergies d'excitation UV explorée va de 26 à 305 nJ non focalisé (figure III.16a). Ainsi, la densité maximale d'excitations créée en surface va de  $2,22 \times 10^{17}$  à  $2,60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Les autres paramètres expérimentaux sont maintenus constants. Sous excitation IR (figure III.16b), l'énergie d'excitation varie de 4,5 à 10  $\mu\text{J}$ . La densité d'excitation générée varie par conséquent de  $1,16 \times 10^{17}$  à  $1,28 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans les deux modes d'excitation, le profil de bande ne change pas avec l'augmentation du flux. Sous excitation UV, nous observons malgré tout un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation du flux UV. Pour une énergie de 26 nJ, le maximum d'émission se situe à 3,289 eV, tandis que pour une énergie de 305 nJ, le maximum d'émission se situe à 3,274 eV. Cela correspond à un décalage de 15 meV. Une hypothèse pouvant expliquer ce léger décalage vient de l'augmentation de la densité d'excitons créés dans le cristal. Du fait des densités d'excitons plus grandes, il est possible que le gap du cristal soit légèrement modifié. Néanmoins, cette hypothèse reste difficile à accepter au vu des densités d'excitons créées, de l'ordre de  $10^{18-19} \text{ cm}^{-3}$ , qui sont des densités d'excitations faibles.

Sous excitation IR, la position de la bande de luminescence semble rester la même. En revanche, la largeur de la bande d'émission augmente avec le flux excitateur, avec l'apparition d'ailes. Ceci peut laisser à penser qu'une autre émission apparaît lorsque la fluence d'excitation augmente. Néanmoins, à température ambiante, aucun cas de ce type n'a été recensé. Les différents cas d'apparition de nouvelles émissions sont pour la plupart dues aux interactions entre excitons. Elles n'ont été

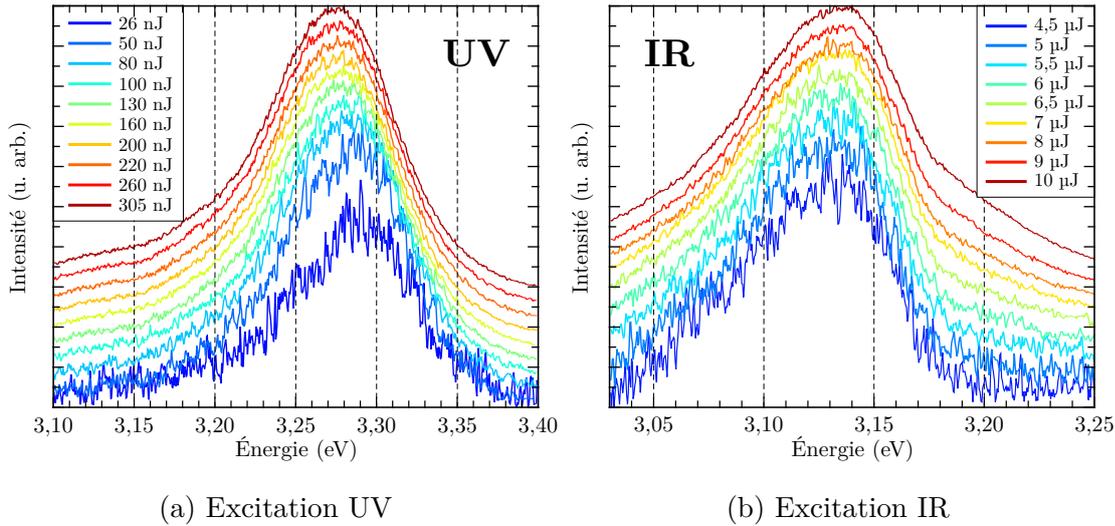


FIGURE III.16 – Spectres d’émission du cristal de ZnO en fonction de l’énergie incidente, pour  $T = 300$  K. Les différents spectres sont normalisés au maximum d’émission et décalés arbitrairement selon l’axe des ordonnées pour plus de clarté.

observées que pour des densités d’excitation beaucoup plus élevées, dans des systèmes où une ou plusieurs dimensions étaient restreintes (films minces [Zu 97, Yamamoto 01], nanofils [van Vugt 06]...). Dans notre cas, la densité d’excitation est telle que les interactions entre excitations sont inexistantes.

Étudions maintenant l’évolution de l’intensité de luminescence, après intégration totale des spectres. Un ajustement de l’évolution du logarithme de l’intensité de luminescence intégrée en fonction du logarithme de l’énergie incidente, dont le résultat est présenté sur la figure III.17, pour les deux modes d’excitation.

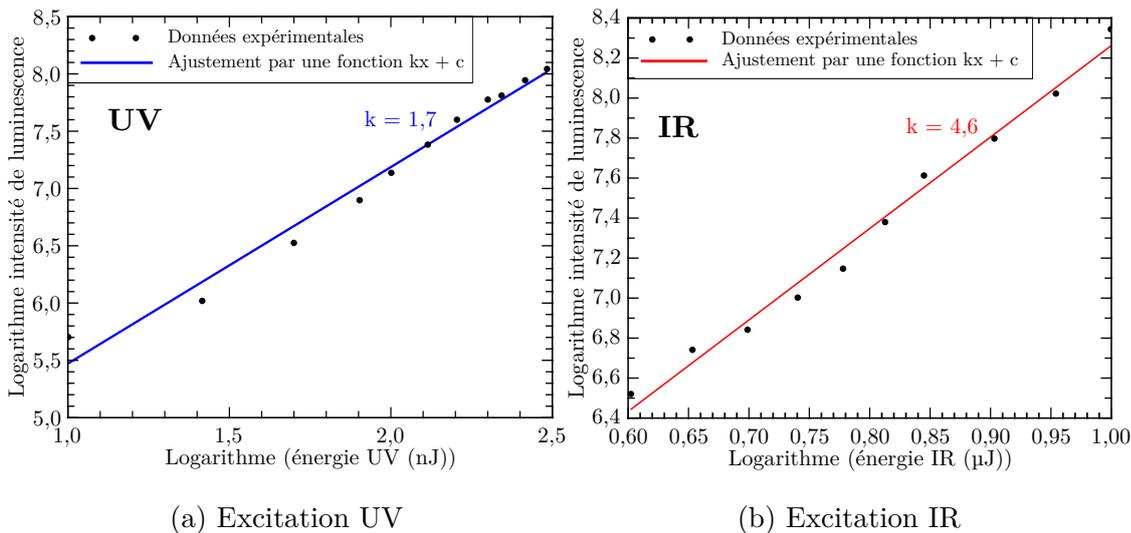


FIGURE III.17 – Évolution de l’intensité de luminescence intégrée spectralement en fonction du flux excitateur, pour  $T = 300$  K. Les valeurs d’énergie tout comme pour l’intensité de luminescence sont en échelle logarithmique. La courbe représente l’ajustement des points expérimentaux par une fonction affine.

La fonction utilisée est la forme  $f(x) = y_0 + Ax^k$ , soit en échelle logarithmique

pour les deux axes, une fonction du type  $f(x) = kx + C$ . L'ajustement donne une valeur de  $k$  de 1,7 sous excitation UV, et de 4,6 sous excitation IR. Dans le cas de l'excitation UV, le processus d'absorption nécessite un photon. Ainsi, nous nous attendons à ce que l'intensité de luminescence intégrée évolue linéairement avec l'énergie d'excitation UV, correspondant à une valeur de  $k$  de 1. Sous excitation IR, nous avons décrit précédemment un mécanisme de création séquentielle de porteurs de charge par l'intermédiaire d'un défaut profond  $V$ . Deux hypothèses quant à l'évolution de l'intensité de luminescence avec le flux peuvent être effectuées :

- Tout se passe « comme si » le processus est à 3 photons. Dans ce cas, l'intensité de luminescence peut s'écrire  $I_{lum} \propto (F^k)^3$ . Dans ce cas, la valeur de  $k$  obtenue est de 1,5,
- À l'opposé, le processus séquentiel de création des porteurs de charge en 2+1 photons peut induire une évolution de l'intensité de luminescence avec le flux du type  $I_{lum} \propto (F^k)^2$  (le processus à deux photons est limitant). Dans ces conditions, la valeur de  $k$  obtenue est de 2,3.

Dans la suite, nous précisons la valeur que prend  $k$  sous excitation IR uniquement pour la première hypothèse. En effet, avec la première hypothèse, la valeur de  $k$  relative aux processus d'émission des photons de luminescence est proche de celle obtenue sous excitation à un photon UV. Néanmoins, il est difficile d'aller plus avant sur le sujet. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à la valeur que peut prendre le paramètre  $k$  et nous reviendrons sur ce point au paragraphe III.5.4, où nous ferons l'analyse des résultats.

À température ambiante, sous excitation à un photon, la bande de luminescence est en fait la combinaison de différentes émissions liées à l'exciton libre FX (quand son émissions est présente), et de l'exciton AX (voir en section III.2.1). Pour une température de 15 K, le piégeage de l'exciton sur un défaut donneur devient efficace, et peut modifier l'évolution de l'intensité de luminescence avec le flux.

## ii) Influence de la densité d'excitation sur le spectre d'émission du cristal à 15 K

La température est maintenant fixée à 15 K. Les gammes d'énergie utilisées entraînent la création de densités d'excitations maximales de l'ordre de  $10^{16-18} \text{ cm}^{-3}$  en surface. Du fait des différentes émissions présentes à basse température, il est nécessaire de suivre l'évolution de chacune d'entre elles séparément.

Sous excitation UV (figure III.18a), l'énergie d'excitation UV est comprise entre 26 et 310 nJ. Cela correspond à une densité maximale d'excitations créée en surface comprise entre  $2,2 \times 10^{17}$  et  $2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Sous excitation IR (figure III.18b), l'énergie d'excitation IR est comprise entre 4 et 6  $\mu\text{J}$ . Cela correspond à une densité d'excitation comprise entre  $8,2 \times 10^{16}$  et  $2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Les résultats sont présentés en figure III.18.

Dans les deux régimes d'excitation UV et IR, le spectre est dominé par le pic DX, les autres émissions sont un ordre de grandeur plus faibles. Sous excitation UV, l'épaule de la bande DX du côté des basses énergies ( $\Delta E = 3 \text{ meV}$  entre les deux émissions) augmente en intensité par rapport au centre de la bande. De même, le rapport d'intensité entre la bande DX et les différents pics satellites à basse énergie semble diminuer avec l'augmentation de la densité de photons d'excitation. La réplique DX-2LO, située à 3,216 eV, subit un décalage vers les grandes

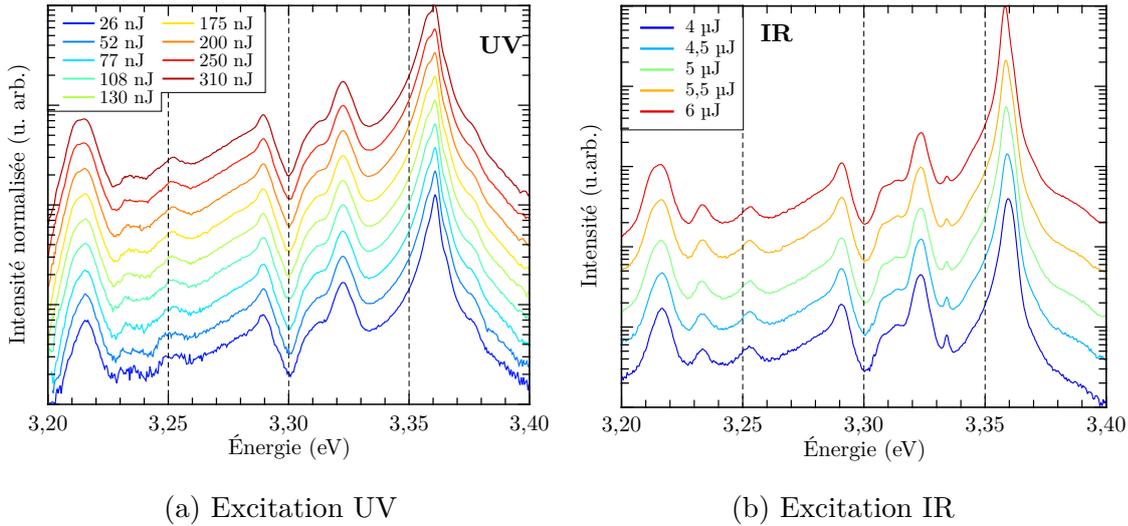


FIGURE III.18 – Spectres de luminescence du cristal excité par des impulsions d'énergie croissante, pour  $T = 15$  K. Les spectres sont normalisés au maximum de l'émission, et décalés arbitrairement suivant l'axe des ordonnées.

longueurs d'onde associé à un élargissement de la bande lorsque la fluence d'excitation augmente. Ces modifications semblent corrélées à l'augmentation de l'intensité de luminescence de l'épaule de la bande DX.

Sous excitation IR, l'émission de FX est absente du spectre à 15 K (voir section III.2). Nous observons que les largeurs de bandes ne sont pas modifiées. Nous retrouvons l'élargissement de la bande DX-2LO avec la l'augmentation du flux IR, bien que dans ce cas l'épaule de la bande DX ne soit pas détecté.

Dans les deux modes d'excitation, il semble que les émissions détectées possèdent un exposant  $k$  variable. Pour cela, nous effectuons un ajustement de l'intensité de luminescence en fonction du flux, résolu spectralement. Nous avons vérifié que pour chaque point, le facteur de qualité de l'estimation de l'évolution du logarithme de l'intensité de luminescence en fonction du logarithme de l'énergie d'excitation passe à proximité des différents points expérimentaux. Le résultat est présenté figure III.19 pour les deux modes d'excitation.

Sous excitation UV (figure III.19a), nous observons que sur l'ensemble du spectre l'exposant  $k$  est proche de 1, avec un écart sur les bords du spectre, où le signal est beaucoup plus faible par rapport au bruit. Nous observons trois différences d'évolution :

- Pour la bande DX-2LO à 3,22 eV, nous avons une différence d'exposant  $k$  entre la partie haute énergie et basse énergie. Cette différence se retrouve sur le spectre à haut flux avec l'élargissement du pic vers les basses énergies,
- À 3,35 eV (émission à basse énergie du pic DX), un exposant là aussi supérieur à 1, faisant écho au point précédent,
- À 3,36 eV (maximum du pic DX) une évolution linéaire de l'intensité de luminescence en fonction du flux incident.

Une partie de ces constats s'appliquent aussi au mode d'excitation IR (figure III.19b) :

- Un groupe à basse énergie jusqu'à 3,32 eV, composé de toutes les émissions secondaires à l'exception de la bande DX-2LO. Dans ce groupe, l'intensité de

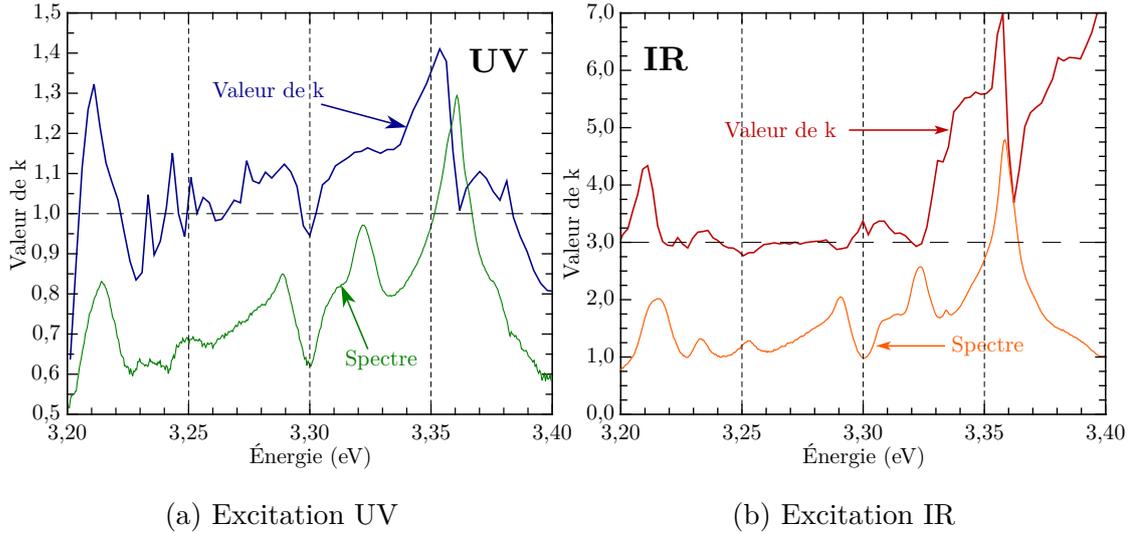


FIGURE III.19 – Valeur de l'exposant  $k$  donnée par l'ajustement de l'intensité de luminescence en fonction du flux, résolu spectralement, pour  $T = 15$  K.

luminescence évolue « normalement » avec la fluence d'excitation (la valeur de l'exposant  $k$  est proche de 3),

- La zone à haute énergie à partir de 3,32 eV, composé de l'émission associée aux différents excitons liés DX (l'émission associée à FX étant absente). L'intensité de luminescence évolue beaucoup plus rapidement avec la fluence d'excitation.

Dans la zone à haute énergie, nous observons un « trou » dans la valeur de  $k$ , situé à 3,363 eV. Cette énergie correspond à la partie à haute énergie de l'émission DX. De plus, le maximum de la valeur de  $k$  se trouve elle à 3,357 eV, proche du maximum d'émission (3,359 eV). Nous retrouvons visuellement ce décalage sur la figure III.18b par le déplacement du maximum d'émission avec la fluence d'excitation.

Nous constatons que les zones spectrales pour lesquelles l'intensité de luminescence croît le plus vite en fonction du flux, sont les mêmes, que ce soit sous excitation UV et IR. De plus, une fois la contribution du mode d'absorption retirée (pour rappel, sous excitation IR, nous supposons que tout se passe « comme si » il s'agissait d'une absorption à 3 photons « classique » du point de vue de l'évolution de l'intensité de luminescence avec la fluence d'excitation IR), la valeur du paramètre  $k$  est comprise entre 1 et 2. Nous discuterons de ces valeurs d'exposant suivant le mode d'excitation à 15 K dans la section III.5.4.

Sous excitation UV, deux températures d'intérêt ont été mises en évidence par la mesure des spectres d'émission en fonction de la température :

- À 100 K, les deux excitons FX et DX ont une intensité de luminescence du même ordre,
- À 40 K, les bandes de luminescence associées à DX et à AX sont toutes résolues, permettant de les étudier dans les mêmes conditions.

Les deux paragraphes suivants traitent de la mesure de l'effet de la fluence d'excitation UV sur le spectre de luminescence à ces deux températures.

### iii) Influence de l'énergie d'excitation UV sur le spectre d'émission du cristal à 100 K

La température du cristal est fixée à 100 K. À cette température, l'intensité de luminescence des deux émissions FX et DX est du même ordre pour une énergie d'excitation UV de 50 nJ non focalisée (voir section III.2.1). La gamme d'énergies UV utilisées pour l'excitation du cristal va de 10 à 300 nJ par impulsion. Cela correspond à une densité maximale d'excitations créées (en surface) allant de  $8,54 \times 10^{16}$  à  $2,54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Les résultats sont présentés en figure III.20.

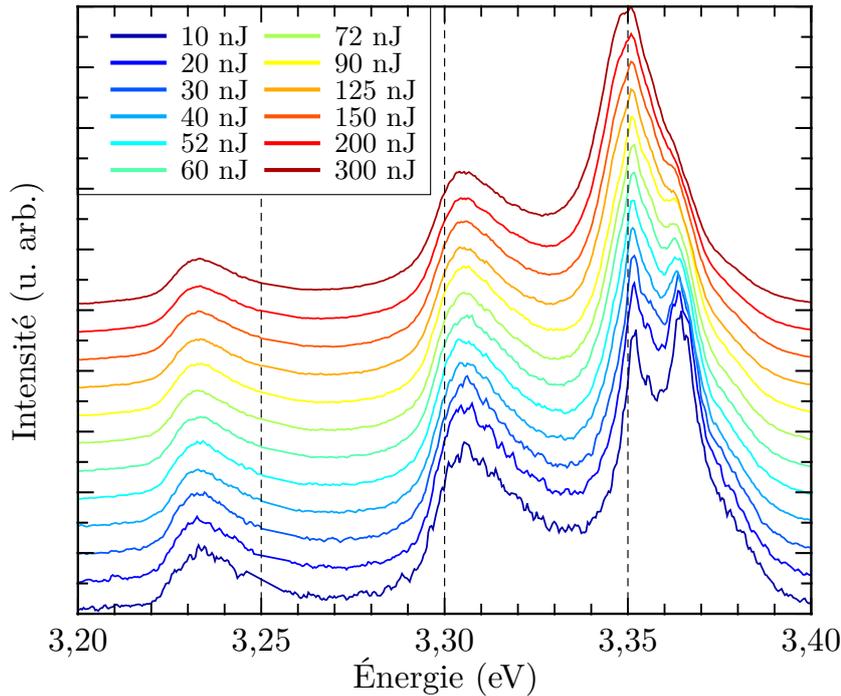


FIGURE III.20 – Spectres d'émission excitonique du cristal excité par des impulsions UV d'énergie croissante, pour  $T = 100 \text{ K}$ . Les spectres sont normalisés au maximum de l'émission, et décalés arbitrairement suivant l'axe des ordonnées.

À très basse énergie d'excitation, l'intensité de luminescence de la bande FX est plus grande que celle de la bande DX. En revanche, l'émission DX devient rapidement plus importante que l'émission FX lorsque la fluence d'excitation augmente. De plus, la forme de la bande DX est modifiée à mesure que la fluence d'excitation augmente. Cette évolution est semblable à celle repérée dans le paragraphe traitant l'influence de la fluence d'excitation à 15 K (paragraphe ii)). Nous en avons déduit que la modification de l'allure de la bande était due à l'augmentation rapide de l'intensité de luminescence d'une émission proche de la bande DX (la différence d'énergie entre les deux bandes est aux alentours de 3 meV).

Les bandes à basse énergie d'émission sont les émissions associées à l'exciton AX et sa première réplique. En effet, à cette température, les répliques associées à DX ne sont pas visibles (voir figure III.3). L'intensité de luminescence des deux bandes d'émission semble suivre une évolution avec la fluence d'excitation semblable à celle de FX. Nous observons, par ailleurs, que la forte augmentation de l'émission associée à DX n'est pas accompagnée de l'apparition de ses répliques phononiques.

La figure III.21 présente l'ajustement de l'intensité de luminescence résolu spectralement en fonction de l'énergie d'excitation par une fonction puissance.

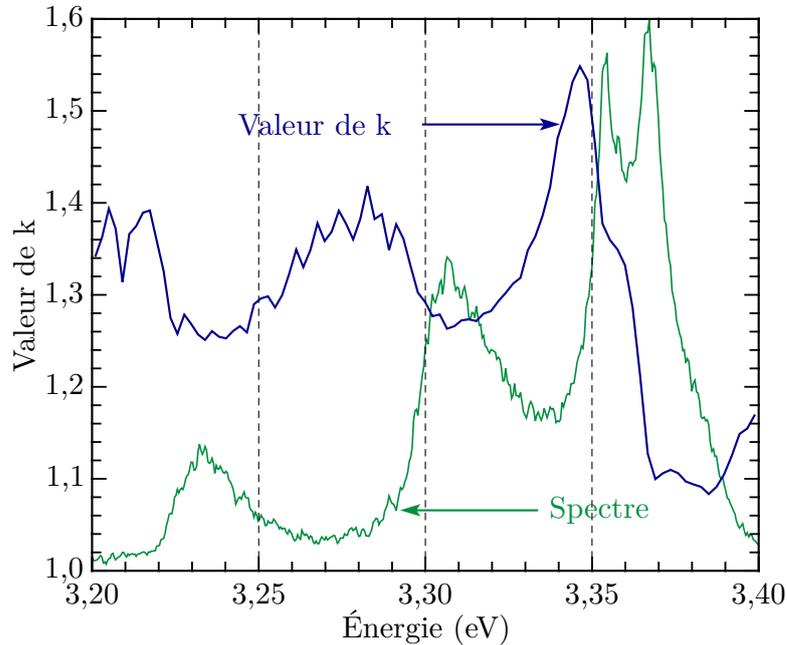


FIGURE III.21 – Ajustement de l'évolution de l'intensité de luminescence résolu spectralement pour  $T = 100$  K. En vert sur la figure est représenté le spectre d'émission excité par des impulsions UV de 10 nJ.

La valeur de l'exposant  $k$  déterminée par l'ajustement des points expérimentaux est comprise entre 1 et 1,6. Il est notable que la courbe passe par un minimum ( $k = 1,1$ ) dans la zone spectrale associée à l'exciton libre. De plus, le paramètre  $k$  atteint sa valeur maximale sur la partie à basse énergie du pic DX (à 3,346 eV), de manière analogue aux mesures à basse température. Nous n'avons pas pu déterminer sa nature en raison d'une résolution spectrale insuffisante. En ce qui concerne les émissions associées à AX, nous observons que leur intensité de luminescence augmente plus vite que celle de FX. La raison profonde à ce phénomène n'est pas claire, car l'intensité de luminescence des différentes bandes est normalement linéaire avec le nombre d'excitons créés par l'impulsion laser. Cette évolution superlinéaire, visible pour toutes les mesures, a été vue dans d'autres semi-conducteurs. Nous reparlerons de tout cela dans le paragraphe III.5.4.

À 100 K, le sous-système de bandes associé à l'exciton lié (les répliques phononiques ainsi que la bande TES) sont absentes du spectre. Toutes les bandes sont présentes, et bien résolues pour une température de 40 K.

#### iv) Influence de l'énergie d'excitation UV sur le spectre d'émission du cristal à 40 K

La température du cristal est maintenant fixée à 40 K. À cette température coexistent les différentes bandes correspondants aux excitons FX, DX et AX. La figure III.22 montre les spectres obtenus pour une énergie d'excitation croissante.

Les différentes émissions semblent avoir le même comportement avec l'augmentation de la densité d'excitation. Nous observons de plus, de manière analogue à

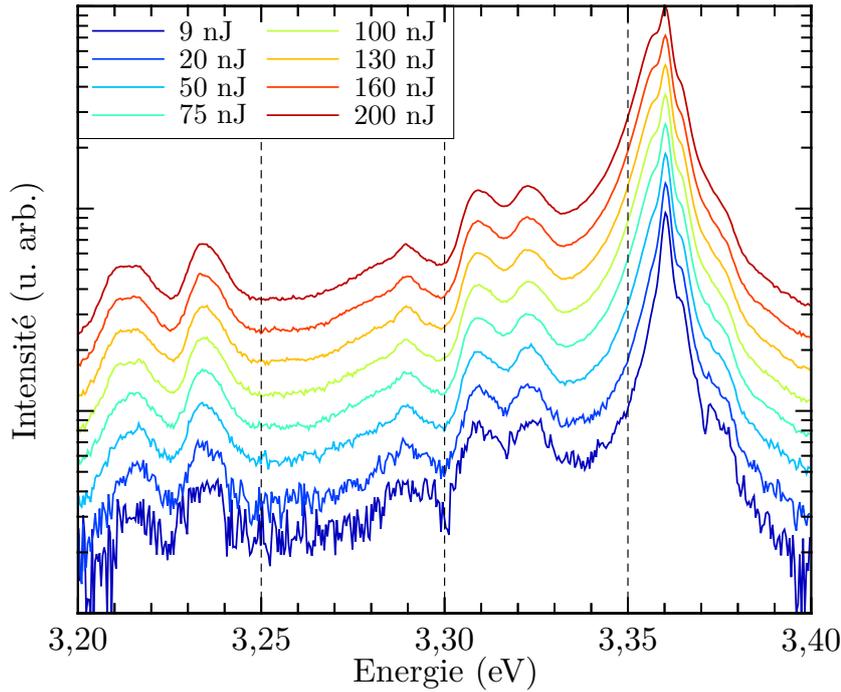


FIGURE III.22 – Spectres d’émission de luminescence du cristal excité par des impulsions UV d’énergie croissante, pour  $T = 40$  K. Les spectres sont normalisés au maximum de l’émission et décalés arbitrairement suivant l’axe des ordonnées.

l’étude à 15 K, l’augmentation plus rapide de la partie à basse énergie du pic DX avec le flux UV que le reste de la bande de luminescence. Nous retrouvons aussi l’élargissement de la bande DX-2LO avec le flux UV, observée à la température de 15 K. Ces constats sur les spectres se retrouvent dans la figure III.23, où la zone spectrale de 3,33 à 3,35 eV augmente avec une puissance supérieure au reste du spectre de luminescence.

La valeur du paramètre  $k$  obtenue sur l’ensemble du spectre est légèrement supérieure à 1. Cette valeur de  $k$  supérieure à celle attendue du fait du mode d’absorption est commune à toutes les températures pour lesquelles la mesure a été effectuée. Nous observons ici encore que la valeur du paramètre  $k$  obtenue dans la zone spectrale associée au pic DX + FX varie assez rapidement. La partie à basse énergie du pic, située à 3,35 eV, possède là encore la valeur de  $k$  la plus élevée, tandis que la zone associée à FX à droite du pic possède la valeur de  $k$  la plus faible. De plus, la réplique DX-2LO à 3,22 eV possède elle aussi la même allure qu’à basse température. Par contre, nous observons que les émissions associées à AX (3,31 eV) et AX-LO (3,235 eV) évoluent de manière semblable aux émissions TES (3,33 eV) et DX-LO (3,29 eV) avec le flux UV, malgré le fait que les bandes appartiennent à deux excitons différents. De ces mesures, il semble ressortir que le couplage entre l’exciton et les phonons du cristal n’est que peu sensible à la nature du défaut (donneur ou accepteur) sur lequel est piégé l’exciton lorsque le flux UV augmente.

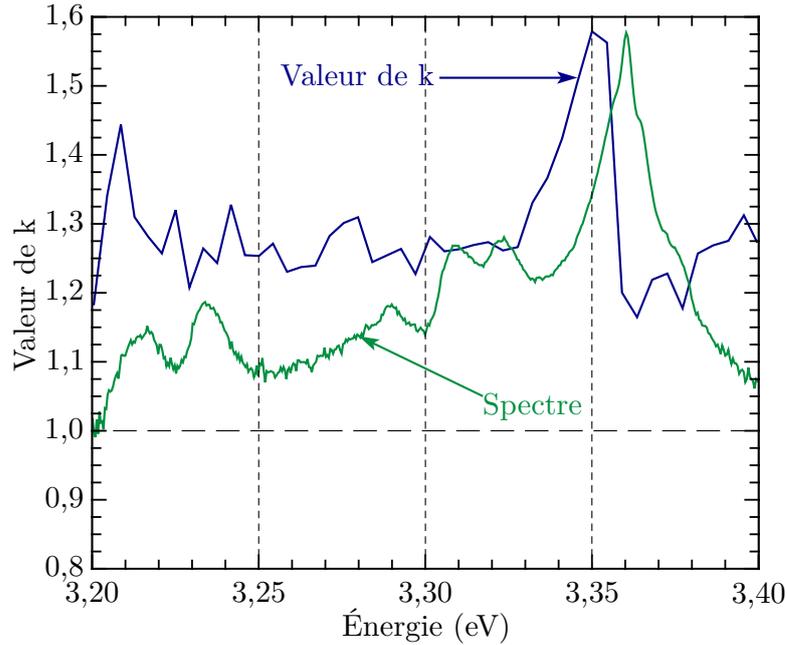


FIGURE III.23 – Ajustement de l'évolution de l'intensité de luminescence résolu spectralement en fonction de l'énergie d'excitation, pour  $T = 40$  K.

### III.5.2 Résumé des mesures effectuées sur le cristal en fonction de la fluence

Nous avons étudié l'influence de la fluence d'excitation UV et IR sur les spectres d'émission du cristal pour quelques températures d'intérêt. Pour chaque température, hormis de légères variations dans la valeur de  $k$  obtenue (restant dans l'intervalle 1-2, une fois la contribution du mode d'excitation retirée), nous retrouvons une évolution du spectre assez robuste, la majorité des émissions suivant la même loi d'évolution de l'intensité de luminescence avec la fluence d'excitation. Trois cas suivent par contre une loi « différente » :

- L'émission FX, quand celle-ci est observable, possède un paramètre  $k$  inférieur à celui des autres bandes, quelle que soit la température,
- L'émission située dans la partie à basse énergie de DX, ainsi que de DX-2LO, suit au contraire une loi avec une valeur de  $k$  plus élevée que le reste du spectre, et ce pour les deux modes d'excitation. Notons que la réplique DX-LO ne possède pas ce comportement particulier.

La valeur de  $k$  plus élevée obtenue au niveau de la zone spectrale associée à DX pose la question de la nature de l'émission située 3 meV côté basse énergie de DX. Du fait de la résolution limitée du spectromètre (légèrement mieux que 2 meV), nous ne pouvons aller plus avant dans l'étude de cette émission.

Dans le cas des NP, les mesures étudiées plus tôt dans le chapitre ont mises en évidence une modification profonde du spectre de luminescence, avec la disparition de la majorité des bandes observables dans le spectre d'émission du cristal. Étudions maintenant l'influence de la fluence d'excitation sur le spectre d'émission des NP.

### III.5.3 Effet de la fluence d'excitation sur le spectre d'émission des NP

Dans cette section, nous étudions l'influence de la fluence d'excitation sur le spectre de luminescence des NP. Nous étudions ici deux températures, 300 et 15 K, les mesures en fonction de la température (section III.4) n'ayant pas donné de températures pour lesquelles il serait intéressant de faire une étude en fonction du flux.

#### i) Influence de la densité d'excitation sur le spectre d'émission des NP à 300 K

Les mesures sont effectuées à la suite les unes des autres, dans le but d'avoir les mêmes conditions expérimentales vis à vis de la surface excitée. Les énergies d'excitation sont :

- Sous excitation UV (figure III.24a), la gamme d'énergies explorée va de 20 à 400 nJ non focalisé. Cela correspond à une densité d'excitations maximale en surface allant de  $1,7 \times 10^{17}$  à  $3,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nous avons par conséquent au maximum de 0,77 à 15 excitations par NP,
- Sous excitation IR (figure III.24b), la gamme d'énergie utilisée va de 4  $\mu\text{J}$  à 10  $\mu\text{J}$ . Cela correspond à une densité d'excitations allant de  $8,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nous avons ainsi au maximum entre 0,37 et 5,9 excitations par NP.

Les résultats sont présentés en figure III.24.

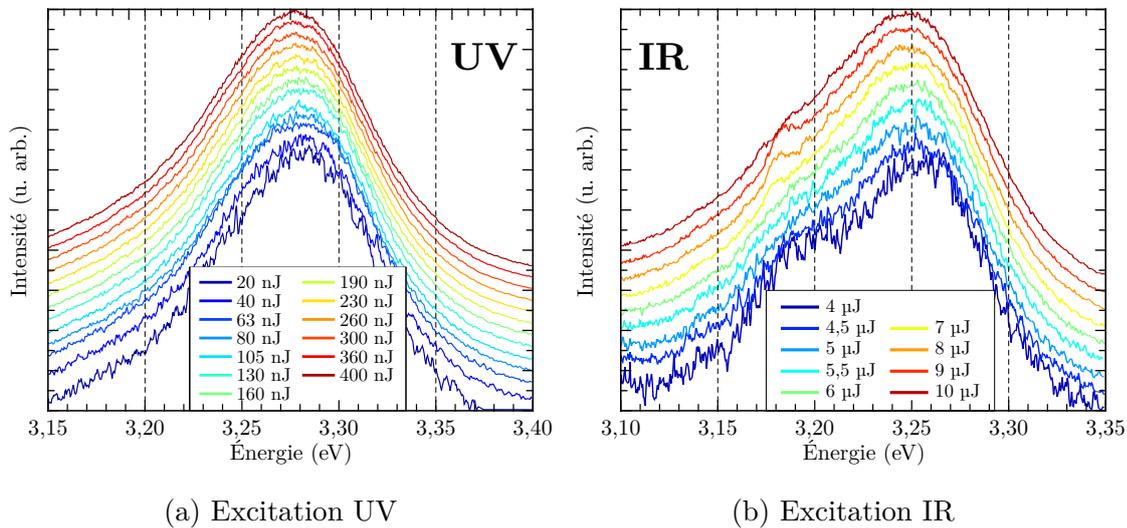


FIGURE III.24 – Spectres d'émission des nanoparticules excitées par des impulsions d'énergie croissante, pour  $T = 300 \text{ K}$ . Les spectres sont décalés arbitrairement suivant l'axe des ordonnées.

Sous excitation UV, le spectre de luminescence ne change pas de forme avec l'augmentation du flux d'excitation. Par contre, le maximum d'émission est décalé vers les basses énergies, de manière analogue au spectre d'émission dans le cristal dans les mêmes conditions. Ici, pour une énergie de 20 nJ, le maximum se situe à une énergie de 3,282 eV, tandis que pour une énergie de 300 nJ, le maximum se situe

à une énergie de 3,277 eV. Cela correspond à un décalage de 5 meV. Il est moins important pour les NP. En effet, dans le cas du cristal, le décalage est de 15 meV.

Sous excitation IR, le maximum de la bande de luminescence se déplace aussi vers les basses énergies. Pour une énergie par impulsion de 4  $\mu\text{J}$ , le maximum d'intensité de luminescence se situe à 3,253 eV, tandis que pour une énergie de 10  $\mu\text{J}$ , le maximum se situe à 3,246 eV. Nous avons par conséquent un décalage de 7 meV. Ce décalage en énergie est commun aux deux modes d'excitation, et de même amplitude (5 meV sous excitation UV, voir ci-dessus). Ce n'est pas le cas pour le cristal, où seule l'émission suite à l'excitation UV est décalée spectralement avec le flux. Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène. L'émission située à 3,196 eV change d'allure, avec une diminution de sa largeur apparente. Son origine exacte reste inconnue, pouvant être une signature de la présence des bandes d'émission associées à l'exciton lié AX, la différence d'énergie (64 meV) étant assez proche de celle entre la bande AX et FX obtenue à basse température avec le cristal (60 meV).

Intéressons nous à l'évolution de l'intensité totale de luminescence excitonique. Pour cela nous intégrons les spectres en totalité par rapport à l'énergie. Le résultat est présenté figure III.25a, pour les deux modes d'excitation UV et IR.

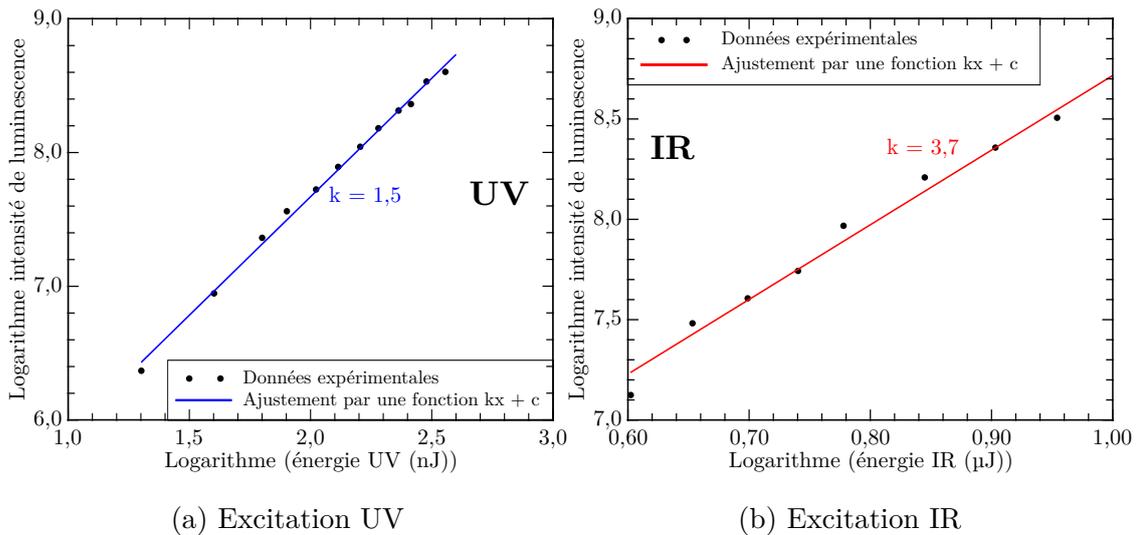


FIGURE III.25 – Ajustement de l'intensité totale de luminescence des NP soumises à une excitation par le faisceau d'énergie croissante, pour  $T = 300$  K. Les valeurs d'énergie d'excitation tout comme l'intensité de luminescence sont en échelle logarithmique. Les courbes représentent l'ajustement des points expérimentaux par une fonction affine.

Nous obtenons un exposant  $k$  de 1,5 sous excitation UV. Ici aussi l'évolution de l'intensité de luminescence est plus rapide qu'attendue. Elle est moins forte que pour le cristal (nous avons obtenu une valeur de  $k$  de 1,7, voir section i)). L'ajustement de l'intensité de luminescence intégrée en fonction du flux IR nous donne une exposant  $k$  de 3,7. Là encore, la valeur obtenue est plus faible que pour le cristal (avec une valeur de 4,6, voir section i)). À température ambiante, toutes les études ont montré que l'intensité de luminescence évolue de manière superlinéaire avec la température. Nous discuterons de l'ensemble des résultats obtenus à 300 K dans la section III.5.4.

**ii) Influence de la densité d'excitation sur le spectre d'émission des NP à 15 K**

Dans ce paragraphe, nous étudions l'effet de la densité d'excitations créées sur le spectre de luminescence des NP à 15 K, pour les deux régimes d'excitation, UV et IR. Pour rappel, les NP étudiées possèdent un volume de  $4,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ . Nous effectuons les mesures les unes à la suite des autres pour avoir les mêmes conditions expérimentales sur l'échantillon. Les conditions d'acquisition sont les suivantes :

- Excitation UV : Gamme d'énergies explorée de 10 à 310 nJ non focalisé. Cela correspond à une densité d'excitations maximale en surface allant de  $8,5 \times 10^{16}$  à  $2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  c'est-à-dire un nombre d'excitations par NP allant de 0,38 à 12.
- Excitation IR : La gamme d'énergies étudiée va de 4  $\mu\text{J}$  à 11  $\mu\text{J}$ . La densité d'excitations créées croît donc de  $8,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Une NP contiendra en moyenne de 0,37 à 7,7 excitations.

La figure III.26 présente les résultats obtenus.

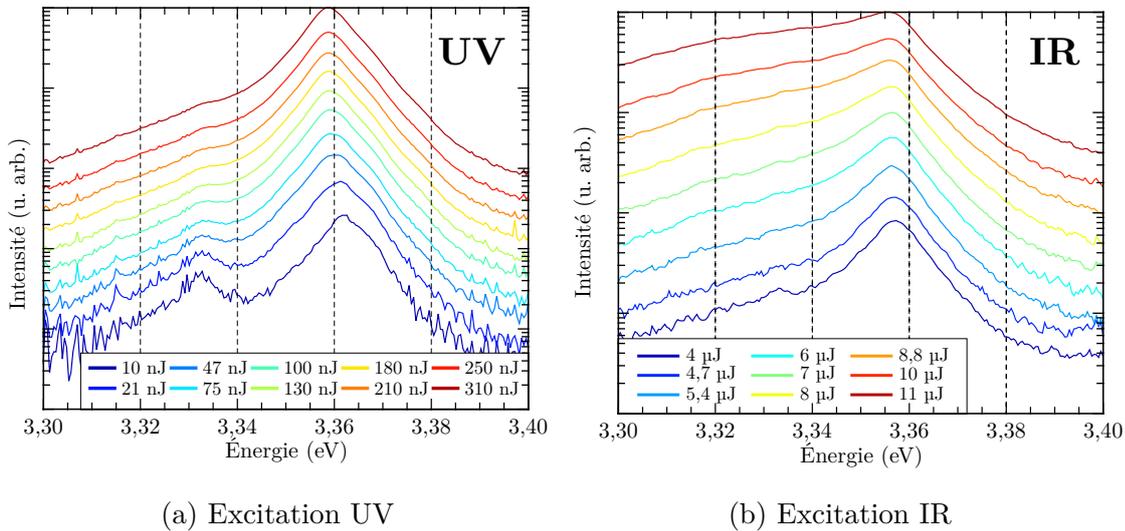


FIGURE III.26 – Spectres d'émission des nanoparticules excitées par des impulsions d'énergie croissante, pour  $T = 15 \text{ K}$ . Les spectres sont décalés arbitrairement suivant l'axe des ordonnées.

Sous excitation UV, nous observons deux modifications avec l'augmentation du flux :

- L'émission à basse énergie, que nous avons désigné comme étant l'émission TES, n'est plus résolue du fait de l'élargissement de l'émission DX du côté des basses énergies,
- Le maximum du pic DX se déplace lorsque le flux UV augmente. À 10 nJ, le maximum d'émission est situé à 3,362 eV, et se situe à 3,358 eV à 310 nJ, ce qui correspond à un décalage de 4 meV.

Sous excitation IR, l'augmentation de l'énergie d'excitation par impulsion mène à l'augmentation rapide de l'émission large située à basse énergie. L'émission associée à l'exciton DX semble évoluer plus lentement. Il est à noter que dans ce cas, l'émission associée à TES n'est pas détectée. Il en résulte que la bande d'émission excitonique devient de plus en plus large avec le flux IR. Cet élargissement n'est pas symétrique.

Il ne s'agit donc pas d'effets de densité d'excitation (qui ne peuvent apparaître pour les densités d'excitations créées ici).

Le décalage du pic DX à basse température est commun aux deux échantillons. Dans le cas du cristal, ce décalage provient d'une émission située dans la partie à basse énergie du pic DX. La différence d'énergie entre ces deux émissions est de 4 meV (voir section ii), et section iv)). Cette différence d'énergie est identique à la valeur du décalage du pic DX dans les NP lorsque l'énergie d'excitation augmente. Néanmoins, cette émission n'est pas résolue dans les NP.

De manière analogue aux mesures sur le cristal, nous effectuons une procédure d'ajustement de l'intensité de luminescence en fonction du flux résolu spectralement pour les deux modes d'excitation. La figure III.27a présente le résultat obtenu.

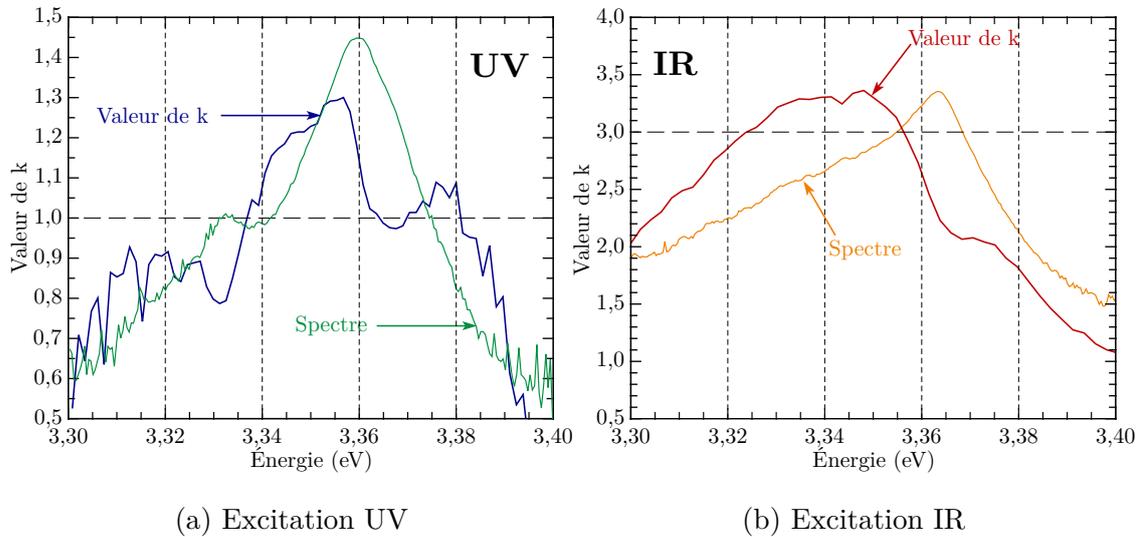


FIGURE III.27 – Ajustement de l'intensité de luminescence résolu spectralement en fonction du flux, pour  $T = 15$  K. En vert et orange sont représentés les spectres de luminescence.

Nous avons focalisé notre analyse sur le pic de luminescence (de 3,3 à 3,4 eV), car le reste du spectre de luminescence ne présente pas de structures particulières. Dans les deux modes d'excitation, nous observons que l'exposant  $k$  suit une loi similaire, en fonction de l'énergie de photon de luminescence. Sous excitation UV :

- À basse énergie d'émission, la bande associée à TES possède une valeur de  $k$  de l'ordre de 1 (0,8). Ce canal de relaxation devient donc moins probable lorsque le flux UV augmente,
- Le pic DX, très large, possède deux régions. Celle à basse énergie possède une valeur de  $k$  plus importante (1,3), tandis que la partie à haute énergie possède une valeur de  $k$  égale à 1.

Par contre, la bande DX évolue de manière analogue entre les deux systèmes (cristal et NP). Il est par conséquent probable que le pic DX soit composé de plusieurs bandes, de manière analogue au cristal. L'élargissement spectral que nous attribuons à la taille réduite du système nous empêche de les distinguer.

Sous excitation IR, la valeur de  $k$  est assez faible pour l'émission associée à DX, avec une valeur de 2. À contrario, toute l'émission située sur la partie à basse énergie de la bande DX suit une loi avec un paramètre  $k$  de l'ordre de 3. L'élargissement

du pic ne vient pas seulement d'une émission dont la croissance est rapide, mais de l'émission DX, dont l'intensité de luminescence augmente assez lentement.

### III.5.4 Discussion sur l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation

Assez peu d'études concernant la dépendance de l'intensité de luminescence avec l'énergie d'excitation sont disponibles dans la littérature pour ZnO. En général, ces travaux se réfèrent à ceux de Cooper et al. [Cooper 88] et de Taguchi et al. [Taguchi 75], qui concernent CdTe. La dépendance de l'intensité de luminescence avec la fluence (ou puissance) d'excitation  $F$  peut être reproduite par la relation  $I_{lum} \propto F^k$ , avec  $k > 0$ , sous condition que le rendement de luminescence ne dépend pas de  $F$ . Il est nécessaire de préciser le domaine de fluence considéré, ainsi que le mode d'excitation. Dans le cas des études citées précédemment, l'excitation est en général continue, avec des intensités laser comprises entre  $10^{-3}$  et  $1 \text{ mW.cm}^{-2}$  ( $\propto 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), pour des énergies de photon permettant une excitation à un photon ( $E_{ph} > E_g$ , voir chapitre I). Des valeurs de  $k$  comprises entre 1 et 2 sont en général obtenues, pour des températures d'échantillon allant de 10 à 300 K [Bergman 04, Fonoberov 06].

Quelques tentatives d'interprétation de cette variation non linéaire (ou superlinéaire) ont été proposées par ces auteurs, mais ce phénomène reste à notre connaissance inexpliqué. Il semblerait que le régime d'excitation par absorption directe résonante de l'état d'exciton libre conduise à une variation linéaire avec la fluence absorbée, alors que le mode d'excitation par les états de paire électron-trou, suivi de la relaxation vers le bas de la bande de conduction, conduise à une dépendance superlinéaire [Cooper 88]. Une raison évoquée est la non-uniformité de la distribution de porteurs de charge photoexcités, ou une compétition avec d'autres effets non-linéaires.

Enfin, quelques résultats concernant ZnO peuvent être cités, comme celui de Fonoberov et al. [Fonoberov 06]. Ces travaux ont été effectués à température ambiante, sur un monocristal et sur une poudre (nano-cristallites). Pour une excitation continue par des photons de longueur d'onde 244 nm (5,1 eV), c'est-à-dire une excitation via la bande de conduction, est des puissances inférieures à 3 mW, l'évolution de l'intensité de luminescence mesurée en fonction de la puissance d'excitation peut être reproduite par une loi  $I_{lum} \propto F^k$ , avec  $k = 1,5$  pour le cristal, et  $k = 1,1$  pour les nano-cristallites. Dans ces conditions, seules les émissions dues à l'exciton libre FX et à l'exciton lié AX sont observables. La plus faible valeur de  $k$  obtenue pour la poudre est attribuée à des pertes d'émission dues à des défauts (des lacunes d'oxygène) créés par le faisceau incident. Nous ne rentrerons pas plus dans les détails concernant ce type de problématiques, l'ensemble des informations disponibles ne permettant pas de conclusions claires.

Comme annoncé précédemment, il est ici préférable de discuter les résultats en comparant les effets mesurés de la fluence sur l'émission pour les systèmes cristal-NP excités soit par des photons UV, soit par des photons IR, à différentes températures caractéristiques.

Ainsi, à 300 K, où seule l'émission provenant de FX et de AX coexistent, les exposants  $k$  déduits par l'ajustement de l'évolution de l'intensité de luminescence intégrée spectralement avec la fluence sont assez proches, avec des valeurs comprises

entre 1 et 2 (voir le tableau III.1). Ces exposants sont obtenus pour des densités d'excitation maximales en surface de l'ordre de  $2,2 \times 10^{17}$  à  $3,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sous excitation UV, et de  $8 \times 10^{16}$  à  $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sous excitation IR (dans tout le volume d'excitation).

Échantillon - mode d'excitation	Valeur de $k$ à 300 K
Cristal - UV	1,7
Cristal - IR	4,6 (1,5)
NP - UV	1,5
NP - IR	3,7 (1,2)

TABLE III.1 – Valeur de l'exposant  $k$  obtenu par l'ajustement de l'intensité de luminescence intégrée spectralement, pour  $T = 300 \text{ K}$ . Les valeurs entre parenthèses sous excitation IR correspondent au retrait du facteur 3 dû au mode d'excitation à 3 photons.

Dans le cas de l'excitation par le faisceau IR, il est nécessaire de retirer la contribution de l'absorption à 3 photons à la valeur de  $k$  (pour l'excitation IR,  $I_{lum}^{IR} \propto (F^k)^3 = F^{3k}$ ). Nous avons discuté dans le paragraphe i) de cette section l'effet du mécanisme de création séquentielle des porteurs de charge, en supposant que, du point de vue de l'évolution de l'intensité de luminescence avec la fluence d'excitation, tout se passe « comme si » nous avons un processus à 3 photons classique. Cette superlinéarité est du même ordre que celles obtenues par ailleurs pour ZnO [Cooper 88] Nous n'avons pas d'interprétation plus approfondie quant à ces effets purement excitoniques (FX) à température ambiante.

À basse température, les dépendances observées avec la fluence semblent plus complexes en particulier en raison de la présence du système de bandes lié à l'exciton DX. Il est nécessaire de considérer séparément les différentes bandes de luminescence. Commençons par la valeur prise par  $k$  pour la bande d'émission DX. Le tableau III.2 rappelle les valeurs de  $k$  obtenues pour les différents modes d'excitations sur les deux systèmes (cristal et NP).

Nous retrouvons des valeurs de  $k$  comprises entre 1 et 2. Dans l'étude de Fonoberov et al. [Fonoberov 06], ils obtiennent un exposant  $k$  du même ordre pour l'exciton DX. Dans le cas du cristal, nous retrouvons des valeurs d'exposant plus élevées pour les deux modes d'excitations à deux zones spectrales particulières (voir en figure III.19). Ces deux zones sont la partie à basse énergie du pic DX, et la partie à basse énergie de la réplique à deux phonons LO de DX. La mesure de l'exposant à la température de 40 K (voir en section III.5.1, paragraphe iv)) montre la présence d'une émission située dans la partie à basse énergie du pic DX, qui est à l'origine de

Échantillon - mode d'excitation	Valeur de $k$ à 15 K
Cristal - UV	1,05
Cristal - IR	6,0 (2,0)
NP - UV	1,1
NP - IR	2,0 (0,7)

TABLE III.2 – Valeur prise par l'exposant  $k$  pour la bande d'émission DX. Les valeurs entre parenthèses sous excitation IR correspondent au retrait du facteur 3 dû au mode d'excitation à 3 photons.

cette valeur de  $k$  plus élevée. Il est possible que cette émission soit aussi responsable de l'augmentation de l'exposant  $k$  pour la partie à basse énergie de la réplique DX-2LO. Pour les autres émissions, la valeur de  $k$  est proche de 1 sous excitation UV, et de 3 sous excitation IR. Il est à noter que, à l'aide du mécanisme développé dans le but d'expliquer les causes de l'absence d'émission de FX sous excitation IR, nous avons obtenu, pour un jeu de paramètres estimés très simplement, un paramètre  $k$  proche de celui obtenu expérimentalement. Ces résultats semblent indiquer que, dans les deux cas, la formation des excitons liés est en fait une « compétition » entre le piégeage d'un exciton libre sur le défaut, et le piégeage séquentiel des porteurs de charge. Néanmoins, une estimation plus fine des paramètres est nécessaire dans le but de déterminer dans quelle mesure s'effectue cette compétition. Ce constat est en accord avec l'article de Schmidt et al. [Schmidt 92], dans lequel ils utilisent un modèle semblable, avec la condition supplémentaire que la population de trous et d'électrons soient égales. Ainsi, il apparaît possible que la valeur de  $k$  renseigne sur le poids des deux principaux mécanismes aboutissant à la formation de DX.

Le cas des NP est un peu particulier, en ce sens que la quantité de matière disponible est réduite. Il est possible que cela joue un rôle dans l'augmentation de l'intensité de luminescence avec le flux exciteur. Néanmoins, l'exposant  $k$  présente pour certaines zones spectrales des valeurs plus élevées. Sous excitation IR en particulier, il est possible que cette valeur supérieure de  $k$  soit le signe de la présence d'une autre bande large, aux alentours de 3,33 eV. L'élargissement des différentes bandes empêche de résoudre les émissions possiblement présentes dans le spectre.

## III.6 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons effectué des mesures de spectres d'émission des excitons dans l'oxyde de zinc sous forme de cristal macroscopique et de nano-particules (NP), suivant différents modes d'excitation, soit un photon à 266 nm, soit trois photons à 800 nm. Sous excitation à un photon à 266 nm, les mesures sur le cristal ont permis d'obtenir plusieurs résultats. Le spectre de luminescence est composé de plusieurs bandes d'émission correspondant aux différents excitons : l'exciton lié à un défaut donneur d'électrons DX (incluant la bande TES et les répliques phononiques), l'exciton lié à un défaut accepteur d'électrons AX (et ses répliques phononiques) et l'exciton libre FX. Ces ensembles de bandes dominent le spectre de luminescence du cristal pour différentes températures. Le sous-ensemble associé à l'exciton lié DX domine le spectre à basse température, puis diminue rapidement en intensité avec l'augmentation de la température. Cette disparition profite au sous-ensemble associé à l'exciton AX, avec la présence de l'émission associée à l'exciton libre FX. Ces émissions dominent le spectre à température plus élevée. Les mesures en fonction de la fluence d'excitation à 266 nm ont montré que l'intensité de luminescence augmente plus vite que la fluence d'excitation, l'ajustement des données expérimentales par une loi  $I_{lum} \propto F^k$ , avec  $F$  la fluence d'excitation, donnant une valeur de  $k$  comprise entre 1 et 2. Les mesures à basse température ont montré des disparités dans la valeur de  $k$  suivant les différentes bandes d'émission.

Les mesures sur les cristal sous irradiation à 800 nm ont montré plusieurs points intéressants :

- À température ambiante, le spectre d'émission est décalé vers les grandes longueurs d'onde. Les mesures en fonction de la température ont montré que ce

décalage est la conséquence de l'absence de la bande de luminescence associée à l'exciton libre. En plus de cette absence, l'émission associée à l'exciton AX (à 3,31 eV) est absente du spectre pour les températures les plus élevées ;

- L'émission de l'exciton DX, accompagnée des émissions associées (TES, DX-nLO), voit son intensité de luminescence décroître plus rapidement avec la température. Ainsi, pour des températures de 70 K, le spectre de luminescence est dominé par la bande AX. Cela peut s'expliquer par les effets de réabsorption dans les queues de Urbach plus importants dans le cas de l'excitation IR, de par le profil de densité d'excitation ;
- Les mesures en fonction de la fluence d'excitation IR ont montré que l'intensité de luminescence croît plus rapidement que la fluence d'excitation, et ce de manière sensiblement équivalente au mode d'excitation UV.

Nous avons décrit un mécanisme permettant la formation des électrons et des trous non appariés pour répondre à la question de l'absence d'émission de l'exciton libre sous excitation IR. Il permet la formation d'excitons liés sans passer par l'exciton libre, mais nécessite de nombreuses hypothèses, dont certaines sont difficiles à vérifier.

Ainsi, nous avons assigné, de par la très faible proportion de FX formés, la bande A à la recombinaison d'un exciton piégé sur un défaut accepteur, celle-ci ne pouvant être assignée à une réplique phononique de l'exciton libre. L'évolution de l'intensité de luminescence de la bande A avec la température peut s'expliquer par les effets communs à DX et AX vis à vis de la température, la population de DX diminuant bien plus vite que celle de AX, les excitons libres libérés du piégeage formant ainsi en partie des AX supplémentaires.

Le passage du cristal macroscopique aux NP a entraîné, pour l'ensemble des mesures effectuées, la disparition de toutes les émissions secondaires, que ce soit les répliques phononiques de l'exciton lié comme celles de l'exciton libre. Les bandes de luminescence des excitons FX et DX subissent un élargissement d'un facteur 3, vraisemblablement dû à la diminution de la taille des NP, plus qu'à un effet de confinement quantique des excitons. Cette diminution de taille caractéristique du système entraîne aussi une limitation dans l'augmentation de l'intensité de luminescence avec le flux excitateur, les valeurs de puissance trouvées par l'ajustement des données expérimentales étant plus faibles pour les deux modes d'excitation.

La comparaison entre les NP synthétisées par LECBD et celles par voie super-critique metten en évidence que la taille caractéristique du système ainsi que le processus de synthèse des NP ont une influence importante sur la luminescence excitonique. En effet, les NP synthétisées par voie super-critique sont très petites, de l'ordre de de 3 nm de diamètre.

Néanmoins, il subsiste plusieurs questions :

- Sous excitation à trois photons IR, l'émission de l'exciton libre est absente du spectre d'émission. Ce constat est commun aux deux systèmes (cristal et NP), quelles que soient les conditions expérimentales. Cette absence d'émission résulte en un décalage de 160 meV de l'émission excitonique à température ambiante pour le cristal entre les deux modes d'excitation UV et IR. Un mécanisme a été proposé pour expliquer cette absence par la formation de DX sans passer par FX. Néanmoins, de nombreuses questions n'ont pas encore de réponse claire,
- La nature de l'émission située dans la partie à basse énergie du pic DX (en-

viron 3 meV côté basse énergie), que nous ne résolvons pas suffisamment pour déterminer proprement sa position, et dont l'exposant  $k$  est plus grand que toutes les autres émissions présentes dans le spectre de luminescence.

- Dans les NP, le spectre de luminescence est moins structuré, les répliques phononiques étant absentes de celui-ci. Une autre émission, large et asymétrique, est présente. L'origine de de cette émission n'est pas claire, et nécessite des études supplémentaires.
- L'étude préliminaire de petites NP (3 nm) met en évidence la présence de la bande AX dans le spectre de luminescence, absente du spectre des NP synthétisées par LECBD. La technique de synthèse étant différente pour les deux nano-systèmes, les propriétés des excitons dans les NP sont dépendantes de la synthèse. Des mesures supplémentaires sont nécessaires pour conclure.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à la dynamique de l'émission excitonique, par le biais des mesures de cinétiques de luminescence des différentes bandes d'émission présentes dans le spectre de luminescence. Grâce à ces mesures, nous aurons des informations supplémentaires sur la relaxation des excitons, ainsi que l'effet de taille des nano-particules.

---

## CHAPITRE IV

---

# DYNAMIQUES DE LUMINESCENCE DE L'EXCITON DANS L'OXYDE DE ZINC

---

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les spectres d'émission des excitons dans l'oxyde de zinc, sous forme de cristal et de nano-particules (NP). Nous avons utilisé deux modes d'excitation, à un photon (266 nm) et à 3 photons (800 nm), et analysé l'évolution du spectre de luminescence en fonction de la fluence d'excitation, ainsi qu'en fonction de la température de l'échantillon. Le spectre d'émission excitonique se structure lorsque la température diminue, faisant apparaître des contributions provenant de l'interaction avec le réseau cristallin, et de défauts peu profonds  $D^0$  et  $A^0$ , permettant la formation d'excitons liés  $D^0X$  (ou DX), ainsi que  $A^0X$  (ou AX), aux propriétés de luminescence remarquables. Nous avons ainsi pu comparer, lors de l'excitation du cristal par le faisceau UV, nos résultats aux études antérieures. Lors de l'excitation par le faisceau IR, nous avons fait le lien entre la différence d'énergie d'émission à température ambiante par rapport au cas UV, et l'absence d'émission associée à l'exciton libre pour toutes les températures de cristal étudiées. Pour les NP, l'émission excitonique se résume à basse température essentiellement à la disparition de toutes les émissions à basse énergie (répliques phononiques et AX). L'hypothèse retenue jusqu'à maintenant est que la proximité de la surface empêche l'émission de phonons lors de la relaxation des excitons, la taille réduite du système étant aussi défavorable à l'implantation de défauts accepteurs par rapport au cristal.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de la dynamique temporelle de l'émission excitonique dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres d'émission. Le but ici est d'obtenir des informations sur la dynamique du système constitué par l'exciton libre FX, et l'exciton lié à un défaut donneur d'électrons DX dans le cas UV. En ce qui concerne le cas IR, les mécanismes conduisant à l'état DX ne peuvent s'envisager uniquement par la formation préalable de FX, qui n'est pas observée dans le spectre. Différentes études publiées dans la littérature (voir le chapitre I) font apparaître des disparités importantes sur les durées de vie mesurées, attribuées en particulier à l'exciton lié DX, ce qui a conduit historiquement à des interprétations qui soulèvent encore aujourd'hui des questions importantes.

Dans un premier temps, nous étudierons les dynamiques qui ont lieu lors de la relaxation de l'exciton dans le cristal massif. Dans le même esprit que pour le chapitre précédent, nous utiliserons le régime d'excitation UV (absorption à un photon)

comme référence. En effet, la majorité des études sur la dynamique excitonique utilise un laser impulsif dont l'énergie de photon permet une absorption à un photon. Deux problèmes sont présents sous excitation UV. Le premier est de s'assurer que la densité d'excitation soit suffisamment faible pour que les paires électron-trou, puis les excitons libres ne puissent interagir entre eux. Dans notre étude, nous avons autant que possible écarté ce problème par un contrôle de la fluence d'excitation. Le deuxième problème vient du profil d'absorption du rayonnement UV (voir chapitre I). Avec une excitation à un photon, le profil d'excitation est exponentiel, avec un maximum de densité d'excitations créée à la surface du solide. De fait, la dynamique de luminescence peut être modifiée par l'interaction des porteurs de charge, puis des excitons, avec les premières couches atomiques du cristal durant leur relaxation. Il est par conséquent nécessaire de prendre en compte cet effet lors de l'étude des cinétiques de luminescence excitées par des photons UV.

Le mode d'excitation IR (absorption à 3 photons) permet de limiter la proportion d'excitons proches de la surface du fait d'un profil d'excitation plus homogène en volume. Nous espérons, grâce à ce régime, obtenir des informations sur la dynamique de l'exciton DX via des mécanismes spécifiques envisagés au chapitre précédent, sans les perturbations occasionnées par la zone du solide proche de la surface. Comme nous le montrerons ensuite, ces effets peuvent être importants, venant en particulier modifier les dynamiques. C'est une des raisons pour lesquelles beaucoup de résultats expérimentaux publiés sont discordants, et sujet à discussions.

Nous étudierons ensuite les effets de la nanostructuration de l'échantillon sur les dynamiques. Dans ce cas, nous savons que l'émission des répliques est totalement annulée, et ce pour les deux régimes d'excitation. De plus, la proximité de la surface doit entraîner, dans les deux cas, une modification profonde de la dynamique de relaxation de l'exciton. Nous tenterons de répondre à certaines questions qui ont été soulevées lors de l'étude des spectres de luminescence des NP. Entre autres, nous tenterons de répondre à la question de la présence de l'épaule à basse énergie du pic de luminescence sous excitation IR.

Dans une troisième partie, nous reviendrons sur le cristal, pour étudier les effets d'une grande densité d'excitation sur la dynamique de relaxation de l'exciton. Une section particulière tentera d'observer les premiers instants de la luminescence grâce à la technique de détection de la luminescence par mélange de fréquences. En contrepartie, nous devons dans ce cas utiliser des densités d'excitations très élevées, ce qui entraînera une modification de la dynamique de relaxation, indiquant les limites d'utilisation de cette technique, au moins dans le cas de ZnO.

## IV.1 Dynamiques de luminescence excitoniques dans le cristal massif

Dans cette partie nous présentons les dynamiques mesurées pour chaque bande de luminescence lorsque la résolution spectrale du système le permet, c'est-à-dire avec la résolution maximale de notre détection, qui est de 1,8 meV.

Nous étudierons en premier la cinétique de luminescence à température ambiante, en comparant les deux régimes d'excitation (1 et 3 photons). Entre ces deux régimes, une des différences aisément identifiable vient du profil de la densité d'excitations créée par l'impulsion laser qui entraîne une plus grande interaction avec

la surface dans le cas du régime UV. L'émission de l'exciton libre est absente du spectre de luminescence quelle que soit la température sous excitation IR. De plus, à température ambiante, l'émission de la bande AX (la seule restante) est bien plus faible que celle de ses répliques phononiques. Ainsi, la cinétique de luminescence observée sous excitation IR ne contient des informations que sur la dynamique de relaxation des répliques phononiques de l'exciton AX. À contrario, sous excitation UV, nous obtiendrons des informations sur la dynamique de relaxation de l'ensemble FX–AX–AX-nLO.

Nous étudierons ensuite la dynamique de relaxation de l'exciton lié à 15 K suivant les deux régimes d'excitation. L'influence de la température, pour ces deux régimes d'excitation, sur les déclin excitoniques sera ensuite présentée. Ces mesures nous permettront de quantifier l'impact de l'augmentation de la température sur la relaxation des excitons. Nous nous focaliserons sur le régime UV, dans le but de comparer dans les mêmes conditions la relaxation des excitons piégés et libres. Nous tenterons ainsi de mieux comprendre l'influence du mécanisme de piégeage exciton-défaut sur les durées de vie observées.

Nous étudierons ensuite la dynamique de relaxation des répliques phononiques de l'exciton lié à basse température, ainsi que celles de l'exciton libre à température intermédiaire.

En dernière partie, nous traiterons du cas où la densité d'excitons créée par le faisceau UV est élevée, de l'ordre de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Ces résultats permettront de mettre en évidence la présence de canaux de désexcitation supplémentaires (interaction entre excitations, formation ed complexes multi-excitons liés à un défaut...).

### IV.1.1 Étude de la cinétique de luminescence excitonique du cristal à température ambiante

À température ambiante, seul l'exciton libre, l'exciton lié AX et ses répliques phononiques sont stables et peuvent relaxer radiativement (voir section III.1.1 du chapitre III). La principale différence entre l'excitation à un et trois photons est un décalage de l'énergie centrale d'émission des photons de luminescence de 160 meV vers le rouge sous excitation IR. Cette différence est causée par l'absence d'émission de l'exciton libre à 3,37 eV sous excitation IR. Dans ce cas, seul l'exciton lié AX et ses répliques peuvent émettre lors de l'excitation avec le faisceau IR. Plus précisément, lorsque la luminescence est excitée par le faisceau IR à température ambiante, seul le déclin radiatif des répliques phononiques de l'exciton AX sera mesurable, l'émission de AX étant faible à température ambiante sous excitation IR. En revanche, sous excitation UV, les émissions de FX, de AX et de ses répliques seront présentes. Nous étudierons plus en détail la dynamique de relaxation des répliques de l'exciton lié AX plus tard dans le chapitre (paragraphe IV.1.6).

Les conditions d'acquisitions sont les suivantes :

- Pour l'excitation UV : la longueur d'onde centrale du faisceau exciteur est de 266 nm, avec une énergie par impulsion de 50 nJ, répartie sur une tache circulaire de 2 mm de diamètre. L'impulsion possède une durée de 300 fs,
- Pour l'excitation IR : la longueur d'onde centrale du faisceau exciteur est de 800 nm, avec une énergie par impulsion de 4  $\mu\text{J}$ , répartie sur une tache circulaire de 283  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'impulsion possède une durée de 50 fs,
- Les déclin de luminescence sont mesurés pour une énergie de photon de

- luminescence de 3,29 eV (excitation UV), et de 3,13 eV (excitation IR),
- La résolution temporelle du système d’acquisition est de 40 ps (voir chapitre II),
- La résolution spectrale du système de détection est ajustée non pas pour qu’elle soit maximale, mais pour avoir un compromis entre résolution et signal détecté. Dans ce cas, elle n’est pas déterminante dans le sens où le spectre n’est pas structuré (voir figure III.1, dans le chapitre III).

La figure IV.1 présente les résultats obtenus suivant les deux régimes d’excitation.

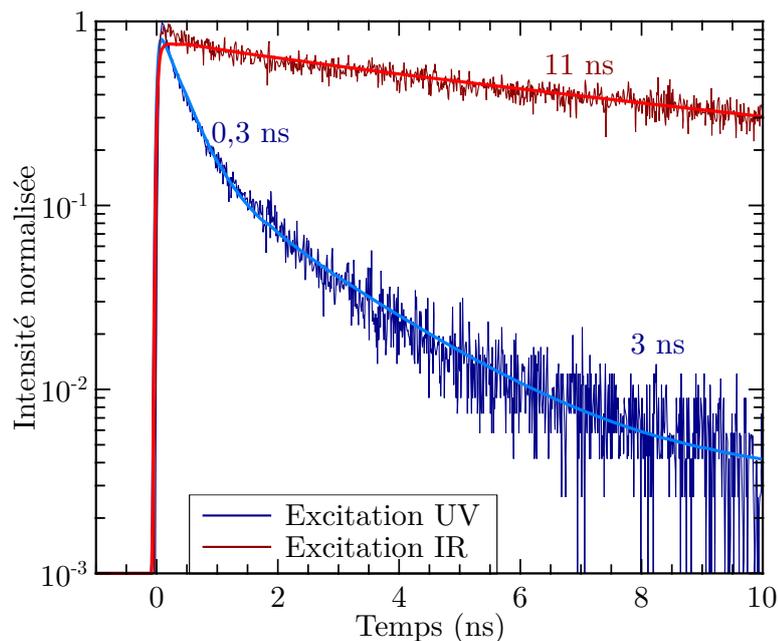


FIGURE IV.1 – Cinétiques de luminescence du cristal pour  $T = 300$  K, pour les deux régimes d’excitation. Les courbes de couleur claire représentent les ajustements, prenant en compte la réponse non instantanée du détecteur. Ces courbes ne seront plus représentées dans la suite du chapitre.

Nous observons, dans le cas de l’excitation par le faisceau IR, une cinétique de luminescence mono-exponentielle dont le temps caractéristique est long, mesuré ici à 11 nanosecondes. Cela est en accord avec le temps de déclin attendu dans le cas d’une transition dipolaire avec émission dans le visible-proche UV, pour lesquelles les durées de vie attendues sont de l’ordre de la nanoseconde. Il est à noter que dans le cas de l’excitation IR, les excitations sont créées dans toute l’épaisseur du cristal. Du fait de la propagation des photons de luminescence dans le cristal, il peut y avoir un ralentissement de la cinétique de luminescence par « effet polariton » [Chen 11]. Il se peut par conséquent que la durée de vie mesurée sous excitation IR soit sur-estimée par rapport à la durée de vie « normale » des excitations.

Dans le cas où le cristal est excité par le faisceau UV, la situation est différente. Nous obtenons dans ce cas une cinétique bi-exponentielle, dont la première composante est rapide, caractérisée par une durée de vie radiative de 0,3 ns, la composante lente possédant un temps caractéristique de 3 ns. Dans le chapitre I, nous avons montré que le profil d’excitation change fortement entre les deux énergies de photon utilisées. Comme dit précédemment, sous excitation UV, une part importante des

excitations est créée proche de la surface ( $1/\alpha = 50$  nm,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption à 266 nm), pouvant alors subir des effets liés à des processus d'interaction en lien avec les propriétés différentes de la surface et des couches superficielles du cristal. Ces effets de surface se traduisent par une accélération des déclins aux temps courts (extinction).

Trois processus-mécanismes pouvant aboutir à une accélération des cinétiques de luminescence créé dans un volume proche de la surface sont envisageables :

- La migration des excitons libres, mobiles,
- le transfert dipôle-dipôle sur la surface,
- le transfert sur des défauts présents dans les couches superficielles.

En effet, la qualité des premières couches du cristal est en général non idéale, et des interactions dipôle-dipôle sur les défauts présents dans ces zones peuvent de façon générale jouer également un rôle dans l'accélération. Dans le cas de ZnO, seul l'exciton libre FX est mobile (diffusion). À température ambiante, ces processus d'extinction sont en compétition avec le processus de désexcitation radiative de l'exciton libre non perturbé dans le reste du volume du cristal.

La durée de vie obtenue aux temps longs de la cinétique excitée par le faisceau UV est plus courte que celle obtenue lors de l'excitation par le faisceau IR. La zone excitée du cristal étant plus proche de la surface dans ce cas, la proportion d'excitons libres non perturbés par la proximité de la surface est plus faible. L'amplitude de cette composante est par conséquent plus faible. Nous avons décrit dans le chapitre I un modèle permettant de décrire l'extinction de la luminescence par la présence d'une populations d'extincteurs. Nous avons appliqué ce modèle à la cinétique de luminescence sous excitation UV. Nous obtenons une durée de vie identique à celle obtenue avec les deux exponentielles, avec un paramètre d'extinction  $w$  de l'ordre de 5. Ainsi, nous observons que le modèle semble fonctionner dans ce cas, mais il ne suffit pas à affirmer que seuls des effets de surface sont présents ici, la dynamique de relaxation étant bien plus complexe.

À des températures plus basses coexistent les excitons libres FX (quand ils sont formés) et les excitons liés DX. Le couplage entre les deux excitons est responsable des propriétés de la luminescence de ZnO et l'étude de sa dynamique nécessite des attentions et des précautions particulières. Nous allons comparer ici aussi les deux régimes d'excitation, dans le but de comprendre comment évolue la dynamique de relaxation des deux excitons sous excitation UV, et seulement l'exciton DX sous excitation IR, en particulier en fonction de la température.

### IV.1.2 Étude de la dynamique de relaxation de l'exciton lié à basse température

Le cristal est refroidi à la température de 15 K. Le spectre d'émission est présenté en figure III.2, du chapitre précédent. Nous mesurons ici uniquement la dynamique de relaxation de l'exciton lié DX par sélection de la zone spectrale observée (la résolution du spectromètre est de 1,8 meV, suffisante pour ne sélectionner que l'émission de l'exciton DX) centrée sur le maximum d'émission de l'exciton DX (3,36 eV). Le cas des différentes émissions satellites fait l'objet d'un paragraphe dédié. Les conditions d'acquisition sont les suivantes :

- L'excitation à un photon utilise le faisceau à 266 nm non focalisé avec une énergie par impulsion de 10 nJ,

— L'excitation à 3 photons utilise le faisceau à 800 nm focalisé avec une énergie par impulsion de  $3 \mu\text{J}$ .

La figure IV.2 présente les résultats pour les deux régimes d'excitation, UV et IR.

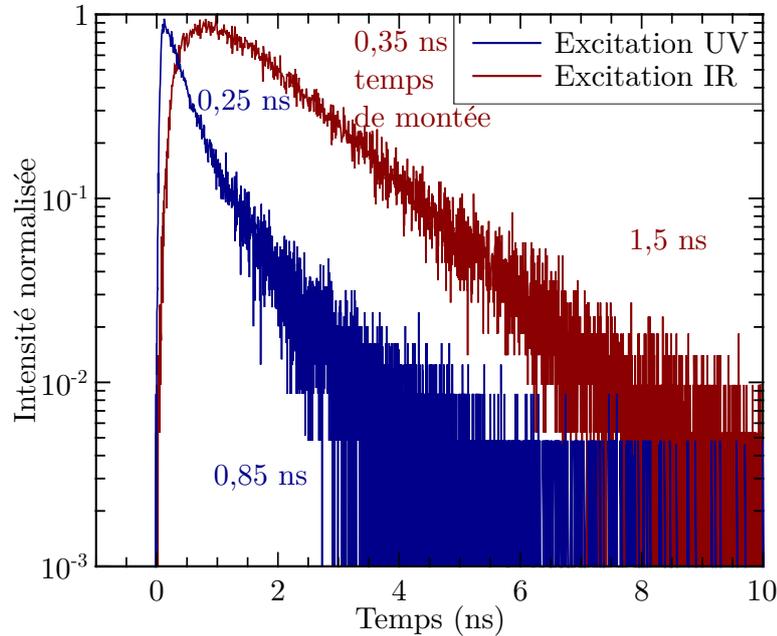


FIGURE IV.2 – Cinétiques de relaxation de la luminescence associée à l'émission de l'exciton DX, pour  $T = 15 \text{ K}$ .

Sous excitation IR, le déclin mesuré présente un temps de montée de 350 ps obtenu par un ajustement de la courbe avec une fonction solution d'un système à 3 niveaux (voir au chapitre I). Il n'est pas possible (limite de résolution) d'en déterminer un pour le cas UV. Le déclin de luminescence obtenu sous excitation IR est mono-exponentiel, avec un temps caractéristique de 1,5 ns. Le déclin obtenu sous excitation UV est bi-exponentiel de temps caractéristiques 0,25 et 0,85 ns. Ces valeurs sont identiques à celles obtenues par Chen et al. [Chen 13] sous excitation UV.

La présence d'un temps de montée dans le cas IR indique tout d'abord l'absence de pertes de surface. Il rend compte de l'ensemble des processus conduisant à la formation des excitons DX à partir des processus explicités lors de la description du mécanisme de formation séquentielle des porteurs de charge dans le chapitre III. Certains de ces processus, incluant ceux de désexcitation radiative et non-radiative, ne sont pas « instantanés » à l'échelle de la résolution temporelle expérimentale et peuvent refléter en partie le mécanisme ou l'ensemble de mécanismes conduisant à la formation de DX, incluant les processus de capture.

L'accélération du déclin observé sous excitation UV, du fait des pertes de surface essentiellement, ne permet pas l'observation d'un possible temps de montée. De même, la durée de vie associée à la composante plus lente s'en trouve également raccourcie pour les mêmes raisons qu'à température ambiante.

Nous rappelons ici qu'à cette température (15 K), il n'est pas possible d'obtenir le déclin de FX (voir chapitre III), son émission étant non résolue spectralement (voir sur la figure III.2 la présence d'un épaulement sous excitation UV) d'une intensité

(au maximum d'émission) environ cinquante fois plus faible que celle de l'exciton lié.

Afin d'analyser le comportement dynamique du système DX-FX et la compétition entre ces deux excitons en fonction de la température, nous avons mesuré les déclin de luminescence (résolus spectralement) de l'exciton libre (quand il est observable) et de l'exciton lié à différentes températures, pour une excitation IR et UV.

### IV.1.3 Influence de la température sur les cinétiques de luminescence de l'exciton lié et de l'exciton libre

Nous étudions ici l'influence de la température sur la cinétique de luminescence de l'exciton lié, et de l'exciton libre lorsque bien sûr l'émission de ce dernier est présente. L'étude est séparée en deux parties suivant le régime d'excitation, UV ou IR.

Dans le cas de l'excitation par le faisceau IR, nous ne pouvons étudier que l'exciton lié. De plus, la plage de température sur laquelle l'émission de DX est détectable est réduite. Nous observerons tout particulièrement l'allure de la montée de luminescence, liée au peuplement de l'état DX.

Dans le cas de l'excitation UV, nous pourrons comparer les cinétiques des deux excitons jusqu'à la température de 120 K. Nous aurons ainsi des informations sur le piégeage de l'exciton par le défaut. Nous étudierons aussi attentivement l'évolution de la dynamique de relaxation de l'exciton lié lorsque la température augmente.

Nous rappelons ici que tous les déclin sont mesurés pour une zone spectrale d'émission de largeur 1,8 meV (résolution du spectromètre) centrée sur le maximum d'émission observé.

#### i) Effet de la température sur la dynamique de relaxation de l'exciton lié sous excitation IR

Dans le cas où le cristal est irradié par le faisceau IR, l'émission associée à l'exciton libre n'est pas détectée, et ce quelle que soit la température de l'échantillon (voir figure III.4 dans le chapitre III). Dans ces conditions, nous n'avons accès qu'à la cinétique de déclin de l'exciton lié DX en fonction de la température. Les acquisitions sont effectuées avec des énergies d'excitation IR comprises entre 1 et 3  $\mu\text{J}$ . La densité d'excitation créée est comprise entre  $1,28 \times 10^{15}$  et  $3,46 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . La figure IV.3 présente les résultats obtenus pour des températures allant de 15 à 70 K (l'émission DX n'est plus détectable au-delà de 70 K).

Nous observons deux résultats intéressants : Le premier concerne le temps de montée de la luminescence. À 15 K (courbe bleue, vue dans la section précédente), le temps de montée de la luminescence est bien visible, avec une valeur de 350 ps ; à 40 K (courbe rouge), ce temps de montée est beaucoup plus court, d'environ 100 ps ; à 50 K enfin (courbe verte), le temps de montée disparaît complètement.

Le deuxième résultat concerne le temps de déclin : à 15 K, il est de 1,5 ns (vu précédemment) ; à 40 K, le temps de déclin est de 2,1 ns ; à 50 K, le temps de déclin continue d'augmenter, avec un temps caractéristique de 3,2 ns.

Comme déjà mentionné auparavant (section IV.1.2), ce temps de montée est la conséquence de processus conduisant à la formation des excitons DX via les proces-

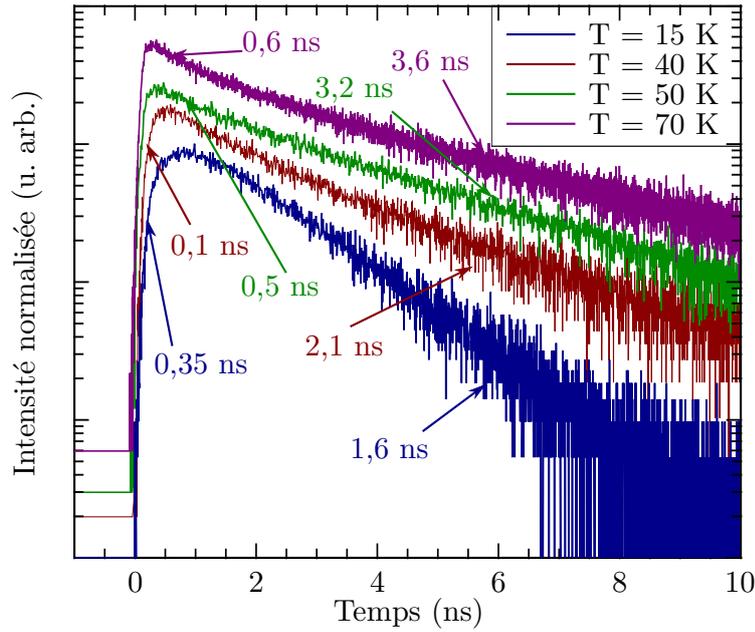


FIGURE IV.3 – Cinétiques de luminescence de l'exciton lié pour différentes températures, sous excitation IR.

sus séquentiels de création des porteurs de charge, et de capture des porteurs par le défaut neutre et ionisé. La présence de ce temps de montée indique que les étapes de formation des excitons DX ne sont pas instantanées, en particulier vraisemblablement la capture des porteurs de charge durant leurs durées de vie, aboutissant à la formation de DX. Les mécanismes d'interaction et les effets quantiques mis en jeu dans la formation de DX sont complexes, peu décrits, et difficiles à formaliser et décrire numériquement.

Dans ce contexte, la diminution du temps de montée quand la température augmente de 15 à 40 K, puis sa disparition à 50 K, peut être comprise par le fait que la durée de vie thermique  $\tau_{th}^{DX}$  diminue fortement avec la température. En effet, si on écrit <sup>1</sup>  $\frac{1}{\tau_{th}^{DX}} = \nu_0 \exp(-E_a/(k_B T))$  avec  $\nu_0$  de l'ordre des fréquences d'interaction exciton-phonon LO ( $\nu_0 \approx 5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ), et si on prend l'énergie d'activation thermique  $E_a$  de l'ordre de l'énergie de piégeage de l'exciton sur le défaut, on obtient pour différentes températures les durées de vie résumées dans le tableau IV.1.

Température (K)	$\tau_{th}^{DX}$ (ns)
15	$\approx 21$
40	$\approx 6,5 \times 10^{-2}$
70	$\approx 1,5 \times 10^{-2}$
100	$\approx 8,0 \times 10^{-3}$

TABLE IV.1 – Durées de vie thermique de l'exciton lié pour T de 15 à 100 K

La durée de vie des excitons DX s'écrit ainsi  $\tau_{DX}^{-1}(T) = \tau_{0K}^{-1} + \tau_{th}^{-1}$ , avec  $\tau_{0K}$  la

1. En toute rigueur, cette équation est fautive, car il est nécessaire de considérer le système à 3 populations FX, DX et D<sup>0</sup> en interaction, tel que décrit plus loin. Elle permet néanmoins de comprendre l'influence très importante des effets thermiques sur la relaxation de DX.

durée de vie de DX à 0 K, et  $\tau_{th}$  la durée de vie thermique décrite ci-dessus. Pour une température basse, la durée de vie thermique devient très grande et les processus thermiques n'influencent pas la relaxation de DX. À plus haute température par contre, la durée de vie de DX est donnée par la durée de vie thermique. Dans ce cas, les processus liés à la formation des excitons liés sont masqués par la destruction de l'édifice exciton-défaut formant DX de plus en plus rapide quand la température augmente.

Il semblerait par conséquent que seule la partie liée à la montée de la luminescence soit affectée par les effets thermiques, et soit par conséquent intrinsèque à certains processus de formation de l'exciton lié. Par contre le déclin de la cinétique semble contrôlé par autre chose que la simple durée de vie de l'exciton lié. Malheureusement, il n'est pas possible de mesurer la cinétique de luminescence à plus haute température, l'intensité de luminescence étant alors trop faible. Il est néanmoins intéressant de constater (voir le tableau IV.2) que l'augmentation des durées de vie observées avec la température est progressive.

Température (K)	$\tau$ mesurés (ns)
15	1,6
40	2,1
50	0,5 & 3,2
70	0,6 & 3,6

TABLE IV.2 – Durées de vie radiative de l'exciton lié mesurées pour différentes températures, sous excitation IR.

Les résultats obtenus indiquent que le déclin observé de l'émission DX doit alors être contrôlé par un autre « phénomène » que l'effet thermique. Nous discuterons ce point après avoir présenté les résultats sur les mesures de déclin de l'exciton lié et de l'exciton libre sous excitation UV.

## ii) Effet de la température sur la dynamique de relaxation de l'exciton lié sous excitation UV

Nous effectuons ici une série de mesures équivalentes sous excitation UV. Les énergies d'excitation utilisées ici vont de 10 à 100 nJ non focalisées suivant la température de l'échantillon. La densité d'excitation créée sera au plus de  $8,54 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Nous pouvons considérer les excitations comme étant isolées. Sous excitation UV, l'émission de l'exciton libre est clairement observable (présence d'un épaulement à 3,37 eV dès 15 K, section III.1.2 du chapitre III). Le rapport d'intensité de luminescence entre l'émission DX et l'émission FX est d'environ 60-70. À 70 K, l'émission FX est clairement discernable de l'émission DX (voir chapitre III, section III.2.1), le rapport d'intensité de luminescence entre DX et FX étant alors de 20. L'émission de l'exciton lié est détectée jusqu'à des températures plus élevées (140-150 K) que dans le cas précédent (70 K).

Nous étudions ici l'évolution de la cinétique de luminescence de l'exciton lié lorsque la température augmente. De manière analogue aux mesures précédentes, la résolution spectrale (1,8 meV) du spectromètre permet de sélectionner uniquement l'émission DX. La figure IV.4 présente les cinétiques obtenues pour des températures allant de 10 à 100 K.

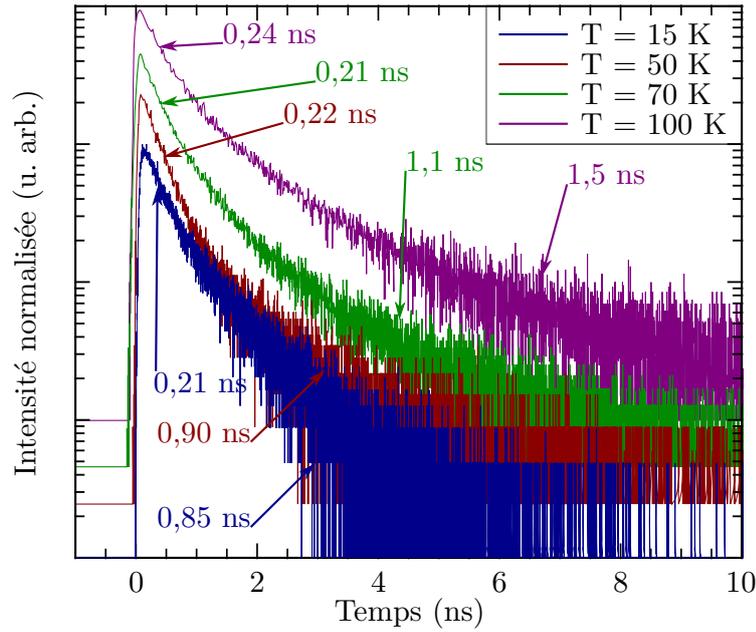


FIGURE IV.4 – Cinétiques de luminescence de l'exciton lié DX pour différentes températures, sous excitation UV.

Les déclinés mesurés entre 15 et 100 K présentent deux composantes (voir section IV.1.2), dont les temps caractéristiques donnés par un ajustement bi-exponentiel sont présentés dans le tableau IV.3. La composante la plus rapide et sensiblement identique à celle à plus basse température est comme déjà mentionné due aux pertes de surface, les excitons DX créés dans une zone du cristal trop proche de la surface étant alors fortement déstabilisés. Par contre, la composante lente possède un temps caractéristique un peu inférieur à celui obtenu précédemment (IR) mais qui présente le même comportement, c'est-à-dire une augmentation avec la température, pour atteindre 1,6 ns à 100 K (voir tableau IV.3).

Température (K)	$\tau_{fast}$ (ns)	$\tau_{slow}$ (ns)
15	0,21	0,85
50	0,22	0,90
70	0,21	1,1
100	0,24	1,5

TABLE IV.3 – Durées de vie radiative de l'exciton lié mesurées à différentes températures.  $\tau_{fast}$  est le temps caractéristique de la composante rapide,  $\tau_{slow}$  celle de la composante lente.

L'augmentation de la durée de vie mesurée de l'exciton DX avec la température est un comportement inattendu et « anormal », que les seuls effets thermiques ne peuvent justifier. Sous excitation IR, il est difficile d'aller plus avant dans l'interprétation de l'augmentation de la durée de vie de luminescence de l'exciton lié avec la température, le mécanisme de formation séquentielle de DX possédant trop de degrés de liberté pour permettre une interprétation. De plus, nous ne pouvons comparer sa durée de vie à aucune autre émission, la bande AX résultant d'un autre exciton lié n'ayant aucune raison d'avoir une dynamique de relaxation identique à celle de

DX. Sous excitation UV, la formation de DX passe à priori en majeure partie par la formation de FX. Il faut alors considérer le système à deux excitons DX et FX, et son comportement avec la température. C'est l'objet de la section suivante.

### iii) Comparaison entre la dynamique de luminescence de l'exciton lié et de l'exciton libre sous excitation UV

Dans le paragraphe précédent nous avons considéré uniquement la cinétique de luminescence de l'exciton lié. Celle-ci augmente avec la température, en désaccord avec les seuls processus thermiques. Une hypothèse possible est que ce phénomène soit relié au mécanisme de piégeage-dépiégeage de l'exciton sur le défaut, couplant les deux populations d'excitons. Pour tenter d'en apprendre plus, nous comparons la cinétique de luminescence de l'exciton lié et celle de l'exciton libre dans les mêmes conditions. Des mesures précédentes, nous ne pouvons faire cette étude que sous excitation UV, car l'exciton libre n'est pas détectée lorsque le cristal est excité par le faisceau IR (voir paragraphe III.2.2, du chapitre III). De plus, le mécanisme de formation de DX est différent, ce qui induit des possibles modifications de la dynamique de luminescence. Nous nous concentrerons ici sur le cas UV. Le cristal est excité par des impulsion UV dont l'énergie est comprise entre 70 et 120 nJ. La densité d'excitons créée est aux alentours de  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . De manière analogue aux autres acquisitions, la résolution spectrale (1,8 meV) est suffisante pour séparer les deux émissions. La figure IV.5 présente la comparaison entre les cinétiques de luminescence des deux excitons pour deux températures, 70 et 100 K, dans les mêmes conditions d'excitation.

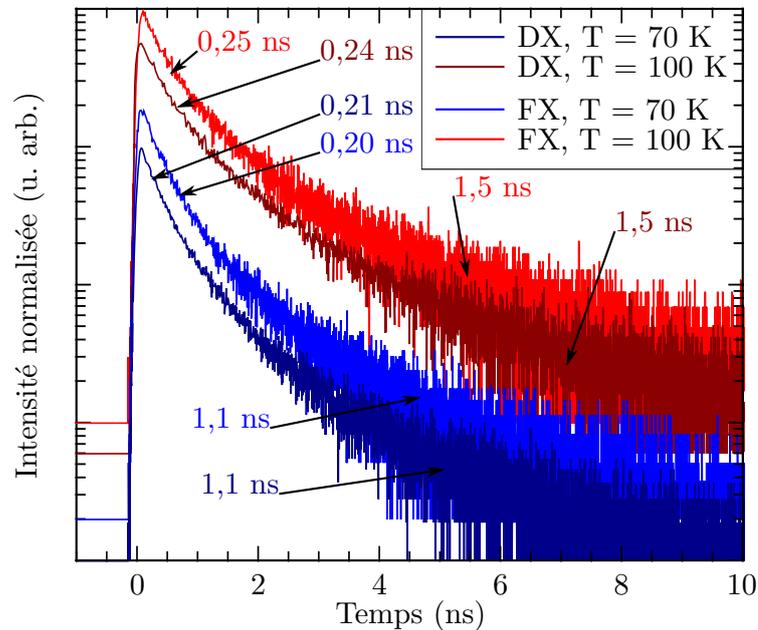


FIGURE IV.5 – Comparaison entre la cinétique de luminescence de l'exciton lié et celle de l'exciton libre pour  $T = 70$  et  $100 \text{ K}$ , excités par le faisceau UV.

Nous observons, pour les deux températures, que la dynamique de luminescence des deux excitons est la même, que ce soit aux temps courts ou aux temps longs. En effet, l'ajustement des courbes donnent les résultats présentés dans le tableau IV.4.

Température - émission	$\tau_{fast}$ (ns)	$\tau_{slow}$ (ns)
70 K - FX	0,20	1,1
70 K - DX	0,21	1,1
100 K - FX	0,25	1,5
100 K - DX	0,24	1,5

TABLE IV.4 – Durées de vie radiatives de l’exciton libre FX et de l’exciton lié DX pour les deux températures présentées dans la figure IV.5.  $\tau_{fast}$  et  $\tau_{slow}$  sont les temps caractéristiques des composantes respectivement rapides et lentes de chaque déclin.

Aux temps courts, nous avons vu précédemment que sous excitation UV, les excitons créés dans une zone proche de la surface sont déstabilisés, ce qui entraîne une accélération de la cinétique de luminescence, du fait de la destruction non radiative par les états de surface.

Dans le domaine de température où il y a coexistence de la luminescence des excitons FX et DX dans le spectre d’émission, le comportement des déclins mesurés est le même, attestant d’une durée de vie de luminescence de l’exciton lié de l’ordre de la nanoseconde à basse température, et dont le déclin de luminescence est contrôlé par l’exciton libre pour des températures plus élevées. Ces résultats sont en désaccord avec un ensemble d’études donnant une durée de vie de luminescence de l’exciton DX beaucoup plus courte que celle de l’exciton libre (de 50 à 400 ps). C’est en particulier pour ces raisons que le concept de force d’oscillateur géante (voir dans le chapitre I pour une description sommaire du modèle) a été utilisé pour ZnO, afin de justifier la durée de vie anormalement courte de DX. Malgré certaines difficultés de fond et d’interprétation liées à l’application de ce concept de force d’oscillateur géante au cas de ZnO en particulier, une partie de la littérature s’y réfère. Nos résultats montrent ainsi qu’il n’est pas nécessaire d’utiliser le modèle de force d’oscillateur géante. Nous nous sommes placés dans des conditions de faible densité d’excitation. Nous aborderons en section IV.4 les effets d’une plus grande densité d’excitation sur la cinétique de luminescence de l’exciton lié.

Nous avons effectué une modélisation simple du système à deux populations FX et DX afin de déterminer si possible les principaux paramètres gouvernant ce comportement particulier lié au piégeage de FX sur le défaut, selon les conditions de température, de densité de défauts  $D^0$ , ... C’est l’objet de la section suivante.

#### IV.1.4 Modélisation du processus de piégeage de l’exciton libre sur un défaut

Avant de décrire le modèle que nous avons utilisé, il est bon de rappeler la vision « générale » du processus de piégeage de l’exciton libre dans le cas d’une excitation UV (absorption de 1 photon entre la bande de valence et la bande de conduction). La formation de DX peut être simplifiée en trois points :

1. L’impulsion laser crée une densité d’excitation (paires électron-trou) qui, après relaxation dans la bande de conduction, forment des excitons libres FX, suivant la « réaction » : Bord de bande +  $h\nu^{UV} \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+$
2. Les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence peuvent interagir pour former des excitons libres, soit  $e_{BC}^- + h_{BV}^+ \rightarrow FX$

3. Les défaut donneurs  $D^0$ , responsables du piégeage, sont distribués de façon homogène en densité dans le cristal. Lorsque les conditions d'interaction sont satisfaites entre  $D^0$  et FX, ce dernier est piégé. Le couple  $D^0$ -FX forme ainsi l'exciton lié à un défaut donneur neutre  $D^0X$ . L'énergie libérée lors du piégeage  $\Delta E_{FX-DX}$  correspond à la différence d'énergie entre les émissions  $D^0X$  et FX. Il est possible de résumer l'étape par la relation  $D^0 + FX \longrightarrow DX + \Delta E_{FX-DX}$

Dans le cas de l'excitation par le faisceau IR, nous avons décrit dans le chapitre III un mécanisme plus complexe permettant de former DX sans passer majoritairement par la formation de FX. De plus, l'absence d'émission de FX sous excitation IR empêche toute comparaison expérimentale avec DX.

Cependant, même dans le cas UV, les processus intervenant dans l'évolution des populations d'électrons et de trous primaires donnés dans le chapitre III, en section III.2.2,i), doivent également être pris en compte. Comme nous l'avons déjà signalé, dans ce cas, le nombre très important de paramètres (vitesses de réaction – sections efficaces des différents processus) ne permet pas d'envisager à l'heure actuelle une analyse dynamique sérieuse de ce système complexe. Nous proposons donc ici une simplification forte du mécanisme de formation des excitons FX et DX, permettant dans ces conditions une possible analyse de la dynamique de relaxation du système constitué uniquement des deux excitons FX et DX, ainsi que des défauts  $D^0$ . Nous négligeons alors tous les processus de capture des porteurs de charge, ne conservant que les trois étapes énoncées précédemment. Nous reviendrons assez brièvement sur les dynamiques observées dans le cas du modèle plus complet, considéré dans le cas IR et UV, à la fin de cette section.

La nature et les propriétés de l'interaction  $D^0$ -FX ne seront pas discutées ici. À notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature d'études sur l'interaction entre FX et le défaut donneur au sens cinétique, qui pourraient décrire les probabilités de capture et une évolution dynamique des populations. Nous proposons ici une tentative de modélisation de type cinétique, très simplifiée, afin de tenter d'en déduire les tendances principales sur ce processus de création d'excitons liés et sur la dynamique des excitons FX et DX en fonction des principaux paramètres que nous pouvons identifier.

Nous considérons un volume de piégeage (d'interaction)  $\beta$ , pris comme un paramètre ajustable dans notre modèle. Il est nécessaire de considérer trois populations. La première est la population d'excitons libres  $n_{FX}(\mathbf{r}, t)$ , la deuxième est la population de défauts « libres »  $n_{D^0}(\mathbf{r}, t)$ . Enfin, la dernière population est celle constituée par les excitons liés  $n_{D^0X}(\mathbf{r}, t)$ . Nous négligerons la mobilité de l'exciton libre dans le but de simplifier la discussion. De plus, nous nous plaçons à température nulle ici. Les populations d'excitons liés et libres ont leur propres durées de vie, notées  $\tau_{FX}$  et  $\tau_{DX}$ , qui sont la aussi des paramètres ajustables. Ces durées de vie prennent en compte tous les processus de desexcitation de chaque exciton, qu'ils soient radiatifs ou non.

Le système d'équations à résoudre est ainsi le suivant :

$$\frac{\partial n_{FX}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n_{FX}(\mathbf{r}, t)}{\tau_{FX}} - \frac{\beta}{\tau_{FX}} n_{FX}(\mathbf{r}, t) n_D(\mathbf{r}, t) \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{\partial n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{\tau_{DX}} + \frac{\beta}{\tau_{FX}} n_{FX}(\mathbf{r}, t) n_D(\mathbf{r}, t) \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{\partial n_D(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = +\frac{n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{\tau_{DX}} - \frac{\beta}{\tau_{FX}} n_{FX}(\mathbf{r}, t) n_D(\mathbf{r}, t) \quad (\text{IV.3})$$

$$(\text{IV.4})$$

Des équations IV.2 et IV.3, il vient immédiatement

$$\frac{\partial n_D(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{IV.5})$$

Nous en déduisons l'évolution de  $n_D(\mathbf{r}, t)$  :

$$n_D(\mathbf{r}, t) = n_D^0(\mathbf{r}) - n_{DX}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{IV.6})$$

avec  $n_D^0(\mathbf{r}) = n_D(\mathbf{r}, t = 0)$ .

Nous effectuons plusieurs hypothèses sur les populations à  $t = 0$  :

- aucun exciton n'est piégé, soit  $n_{DX}(\mathbf{r}, t = 0) = 0$ ,
- la population d'excitons libres est connue, soit  $n_{FX}(\mathbf{r}, t = 0) = n_{FX}^0(\mathbf{r})$ . Nous supposons ici que chaque paire électron-trou créée par le champ laser forme instantanément un exciton libre,
- La concentration de défauts libres est homogène dans le cristal, soit  $n_D^0(\mathbf{r}) = \text{constante} = n_D^0$ .

Le système d'équations devient :

$$\frac{\partial n_{FX}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n_{FX}(\mathbf{r}, t)}{\tau_{FX}} - \frac{q}{\tau_{FX}} n_{FX}(\mathbf{r}, t) \left(1 - \frac{n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{n_D^0}\right) \quad (\text{IV.7})$$

$$\frac{\partial n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{\tau_{DX}} + \frac{q}{\tau_{FX}} n_{FX}(\mathbf{r}, t) \left(1 - \frac{n_{DX}(\mathbf{r}, t)}{n_D^0}\right) \quad (\text{IV.8})$$

$$n_D(\mathbf{r}, t) = n_D^0 - n_{DX}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{IV.9})$$

avec  $q = \beta n_D^0$ , un paramètre sans dimension. Ce paramètre permet d'estimer le rapport des populations d'excitons libres et d'excitons liés.

Il est nécessaire d'expliciter le profil de densité d'excitation initial. Nous supposons que le faisceau a un profil transverse gaussien, et que l'excitation d'une paire électron-trou dans la bande de conduction nécessite l'absorption d'un photon avec un profil exponentiel selon la profondeur  $z$  dans le cristal. Dans ce cas :

$$n_{FX}^0(\rho, z) = I_0 \exp\left(\frac{-\rho^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-\alpha z) \quad (\text{IV.10})$$

avec pour paramètres  $\sigma = 40 \mu\text{m}$  (calculé à partir de la largeur à mi-hauteur expérimentale estimée à  $50 \mu\text{m}$  dans le cas où le faisceau UV est focalisé), et  $\alpha = 20 \mu\text{m}^{-1}$  [Wang 07]. La prise en compte d'un profil transverse de faisceau gaussien permet de s'approcher du cas expérimental, bien que la largeur de la gaussienne soit bien plus faible que la largeur de faisceau expérimentale. Dans un premier temps, nous allons tenter d'estimer l'ordre de grandeur possible pour le paramètre d'interaction  $q$ .

**i) Quelques estimations de l'interaction entre l'exciton libre et le défaut**

Dans ce modèle, la force de piégeage est donnée par la valeur du paramètre  $q$ . Pour cela, il est au préalable utile de faire quelques estimations sur l'ordre de grandeur attendu pour  $q$ , en fonction des propriétés de l'exciton.

Le coefficient de diffusion de l'exciton libre peut être évalué à partir de la mobilité des porteurs de charge. Dans le cas de ZnO, le trou étant plus lourd ( $0,58 m_0$ ) que l'électron ( $0,28 m_0$ <sup>2</sup>), il est possible d'estimer le coefficient de diffusion de l'exciton libre à partir de la mobilité du trou. La mobilité des trous à basse température ( $\approx 10$  K) dépend fortement du dopage du cristal. Nous pouvons considérer une valeur  $\mu_h \approx 40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [Ryu 03]. Le coefficient de diffusion  $D$  est donné, à partir de la mobilité des charges, par la relation d'Einstein  $D = \mu(k_B T/e)$ , avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température, et  $e$  la charge électrique élémentaire. Pour  $T = 10$  K,  $D$  est alors de l'ordre de  $0,04 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Nous pouvons évaluer la vitesse thermique de l'exciton par la relation  $v_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_X}} = 3 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , où  $m_X$  est la masse de l'exciton. Ainsi, le temps moyen  $\tau_c$  entre deux collisions entre l'exciton et les phonons, relié à  $D$  par la relation  $D = v_T^2 \tau_c$ , est de l'ordre de 2,7 ps, et le libre parcours moyen associé,  $\lambda_c = v_T \tau_c$ , est alors de l'ordre de 8 nm.

Le volume d'interaction peut être défini à partir de la section efficace d'interaction par la relation  $V_i = \sigma_i v_T \tau_{FX}$ , où  $\sigma_i$  est la section efficace d'interaction,  $v_T$  la vitesse thermique déterminée précédemment, et  $\tau_{FX}$  la durée de vie de l'exciton libre. Ce volume représente le volume que sonde l'exciton libre pendant sa durée de vie, et dans lequel doit se trouver au moins un défaut donneur  $D^0$  pour former DX.

Une estimation simple de la section efficace de capture peut être faite en supposant que la fonction d'onde de l'exciton doit recouvrir en partie le défaut pour que le piégeage ait lieu. Dans ce cas, le « rayon d'interaction » associé à la section efficace est égal au rayon de Bohr  $r_X$  de l'exciton (2 nm), conduisant à une section efficace  $\sigma_i = \pi r_X^2 = 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$ . En prenant une durée de vie de l'exciton libre égale à 1,5 ns, le volume de capture estimé à partir de la section efficace est environ de  $4,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ .

En supposant enfin une concentration de défauts  $c_0 = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} = 1 \text{ ppm}$ , nous pouvons alors estimer une valeur de  $q = 1,8$ .

À ce stade où nous cherchons les possibilités d'évaluation de la « force » de l'interaction aboutissant à la capture par  $D^0$  de l'exciton FX, il est nécessaire d'évoquer la question du rendement quantique de luminescence des excitons DX et FX. En effet, les spectres d'émission montrent une différence d'intensité de luminescence importante à basse température entre DX et FX (environ deux ordres de grandeur). Ce résultat, très souvent observé et signalé dans beaucoup de publications, peut être discuté selon deux points de vue très différents. Cette intensité de luminescence très dominante à basse température de l'exciton lié est elle due à un effet de population très majoritaire des excitons DX par rapport aux excitons libres FX, ou peut elle être justifiée par un rendement quantique de luminescence très en défaveur de FX?

De façon plus ou moins implicite, cette deuxième hypothèse est celle retenue par les auteurs ayant adopté une interprétation de type *Force d'oscillateur géante* (ou FOG) utilisé essentiellement afin de justifier des durées de vie éventuellement considérablement plus brèves pour DX que pour FX. De fait, l'amplification très im-

2.  $m_0$  est la masse au repos de l'électron libre.

portante de la force d'oscillateur par les effets de « zone de cohérence » recouvrant un nombre important de sites du cristal induit un rendement quantique de luminescence d'autant plus amplifié en faveur de DX [Henry 70, Wilkinson 03, Wilkinson 04].

Cependant, les caractéristiques de l'exciton libre dans ZnO indiquent qu'avec son énergie de liaison de 60 meV, aucun « quenching » thermique ne peut opérer, et pour ce semi-conducteur à gap direct il n'y a pas d'argument justifiant que la désexcitation radiative ne soit pas le principal canal de relaxation. Le rendement quantique de luminescence de FX ne doit par conséquent pas être très petit devant 1. Dans ce cas, il devient difficile d'envisager des ordres de grandeur de différence de rendement de luminescence en faveur de DX. Dans ces conditions, notre approche consiste à interpréter les rapports d'intensité de luminescence de DX et FX et leur évolution avec la température, en terme de populations. Il en résulte que le paramètre  $q$  doit être pris suffisamment grand afin d'être en accord au moins qualitatif avec le rapport important entre les deux émissions DX et FX à basse température.

Dans notre cas, nous allons utiliser principalement deux valeurs de  $q$ . La première est proche de celle estimée, avec  $q = 2$ , bien qu'à priori trop faible pour justifier l'écart d'intensité de luminescence entre l'émission due à DX et celle due à FX. Le deuxième cas suppose une interaction beaucoup plus forte donc à longue portée, caractérisée par une valeur de  $q = 100$ . En effet, dans ce cas, le rayon associé à la section efficace d'interaction est de 13 nm.

## ii) Résolution du système d'équations pour un jeu de paramètres donné

Pour résoudre le système numériquement, nous avons utilisé un schéma Runge Kutta à l'ordre 4 pour le temps. Nous négligeons, ou ne prenons pas en compte, les processus suivants :

- la diffusion des excitons libres, les excitons liés ne pouvant bien évidemment pas diffuser car fixés aux défauts, et parfaitement immobiles,
- les possibilités de relaxation non radiative via les états de surface, responsables de l'accélération du déclin dans les premiers instants de la cinétique de luminescence excitonique.

De plus, nous regardons uniquement la relaxation des populations, et non la photoluminescence, car nous ne connaissons pas les rendements d'émission des deux excitons. Nous supposons ici que le rendement des deux excitons est voisin. Seule la durée de vie intervient, par la relation

$$I_X^{lum}(t) \propto \tau_X^{-1} \iint d\rho dz n_X(\rho, z, t) \quad (\text{IV.11})$$

Nous avons simulé la relaxation des deux populations pour une valeur du paramètre  $q$  de 2, cohérente avec celle trouvée via l'estimation précédente (1,8). Les autres paramètres ont les valeurs suivantes :

- $\tau_{FX} = 1,5$  ns,
- $\tau_{DX} = 1,0$  ns, ces deux durées de vie correspondent aux durées de vie radiatives obtenues plus haut. Nous supposons ici que les durées de vie intrinsèques (celles des processus « isolés ») et les durées de vie radiatives mesurées expérimentalement sont proches,
- La température de l'échantillon est fixée à 0 K, les effets thermiques ne sont pas pris en compte ici.

Les deux durées de vie choisies ici correspondent à des durées de vie typiques de l'exciton, une section étant dédiée à l'effet de la durée de vie pour une valeur de  $q$ , et une densité d'excitation fixe. La seule contrainte imposée ici arbitrairement est que la durée de vie de l'exciton lié est plus courte que celle de l'exciton libre. La figure IV.6 présente les résultats obtenus pour une température de 0 K, pour différentes densités d'excitons initiales. Les courbes ont toutes été normalisées à 1.

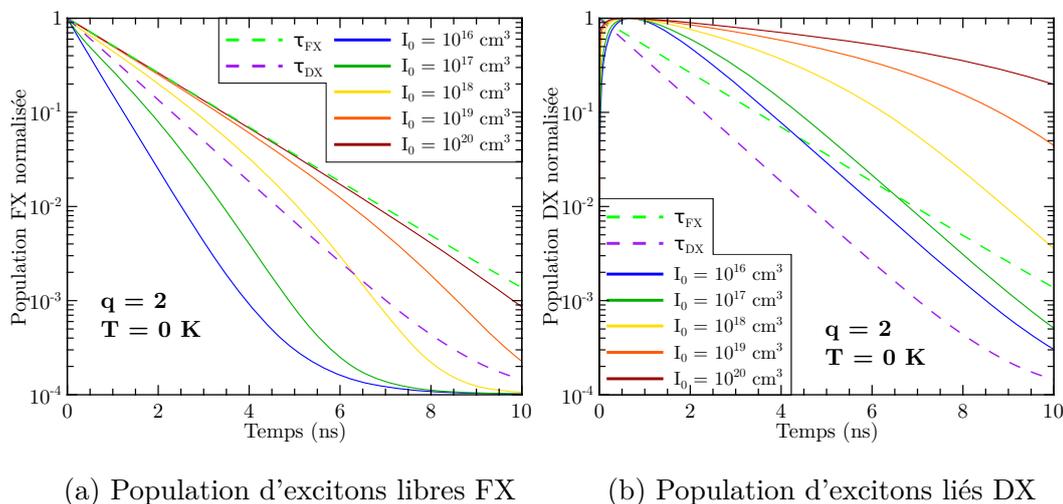


FIGURE IV.6 – Simulation de la variation des populations d'excitons libres et liés au cours du temps à 0 K, pour différentes densités d'excitation initiales. Les courbes en pointillés représentent le déclin des populations sans interaction.

Nous observons, pour des densités d'excitation « faibles » (de l'ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), que la cinétique de déclin des deux populations possèdent une durée de vie voisine, égale à la durée de vie de DX (la courbe en pointillés violets sur les figures). Le déclin de la population FX est plus rapide que celui de la population DX. Une autre différence entre les deux déclin est la présence d'un temps de montée, qui est dû à la phase de piégeage des excitons libres sur les défauts.

Pour des densités d'excitation plus élevées, le déclin des populations devient de plus en plus lent. De plus, le profil exponentiel n'est pas conservé, la courbe étant « bombée ». Ce profil de déclin est dû au fait que la densité d'excitons libres est suffisante pour « saturer » les défauts. Cette saturation se manifeste, pour des densités d'exciton modérées par un ralentissement du déclin, puis pour de fortes densités l'apparition d'un plateau dans le déclin de la population DX.

Il est à noter que la durée de vie des populations suit l'évolution suivante :

- Pour la population FX, la durée de vie à basse densité d'excitons initiale est plus courte que la durée de vie intrinsèque de DX (la courbe pointillée violette), et tend vers la durée de vie intrinsèque de FX (la courbe pointillée verte) à forte densité d'excitons initiale,
- Pour la population DX, la durée de vie du déclin à basse densité de FX initiale est égale à celle de DX sans interaction, au temps de montée près. Pour de fortes densités d'excitation, la durée de vie, du fait de la présence du plateau, devient bien plus grande que celle de FX.

Nous avons considéré ici l'évolution temporelle des populations. Considérons maintenant l'évolution de l'intensité de luminescence  $I_X^{lum}$  de chaque population, au rendement quantique de luminescence près. La figure IV.7 donne l'intensité de

luminescence en fonction de la densité d'excitons initiale maximale  $I_0$ , pour les deux excitons.

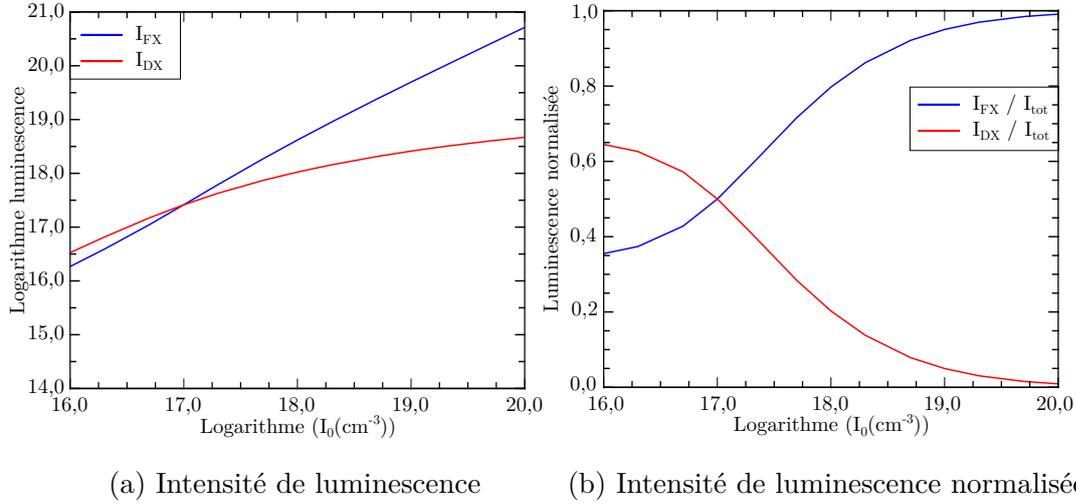


FIGURE IV.7 – Intensité de luminescence de chaque exciton, calculé par la formule IV.11, pour  $q = 2$ .

Pour une faible densité d'excitons libre initiale, l'intensité de luminescence de l'exciton lié est supérieure à celle de l'exciton libre. Il existe une densité d'excitation pour laquelle l'intensité de luminescence des deux populations sont égales (ici pour  $I_0 \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). L'intensité de luminescence de l'exciton libre devient ensuite supérieure à celle de l'exciton lié, lorsque la densité d'excitons libres initiale augmente. Ces résultats sont en contradiction avec les spectres mesurés expérimentalement, pour lesquels le rapport d'intensité de luminescence de DX par rapport à FX est d'environ 90.

La figure de droite présente l'intensité de luminescence normalisée à la somme des deux intensités de luminescence  $I_X / (I_{FX} + I_{DX})$ . Nous observons que le rapport d'intensité entre DX et FX pour une faible densité d'excitons libres initiale est environ égale à 2, soit la valeur de  $q$ . De ce constat, il apparaît nécessaire de considérer une valeur de  $q$  bien plus grande, de l'ordre de 90, pour s'approcher du rapport d'intensité de luminescence observé sur les spectres expérimentaux.

### iii) Résolution des équations pour une valeur de $q$ égale à 100

Nous effectuons maintenant les mêmes simulations, mais pour une valeur de  $q$  égale à 100. Les autres paramètres ont les valeurs suivantes :

- $\tau_{FX} = 1,5 \text{ ns}$ ,
- $\tau_{DX} = 1,0 \text{ ns}$ ,
- $T = 0 \text{ K}$ .

La figure IV.8 présente les cinétiques de déclin des populations FX et DX pour ce jeu de paramètres.

Par rapport au cas précédent, plusieurs différences sont présentes :

- Pour une faible densité d'excitons initiale, le déclin de FX est très rapide, la formation d'excitons liés étant très efficace,
- Dans les mêmes conditions, le déclin de la population DX se rapproche de la courbe pour le cas isolé (courbe en pointillés violets). De plus, le temps de

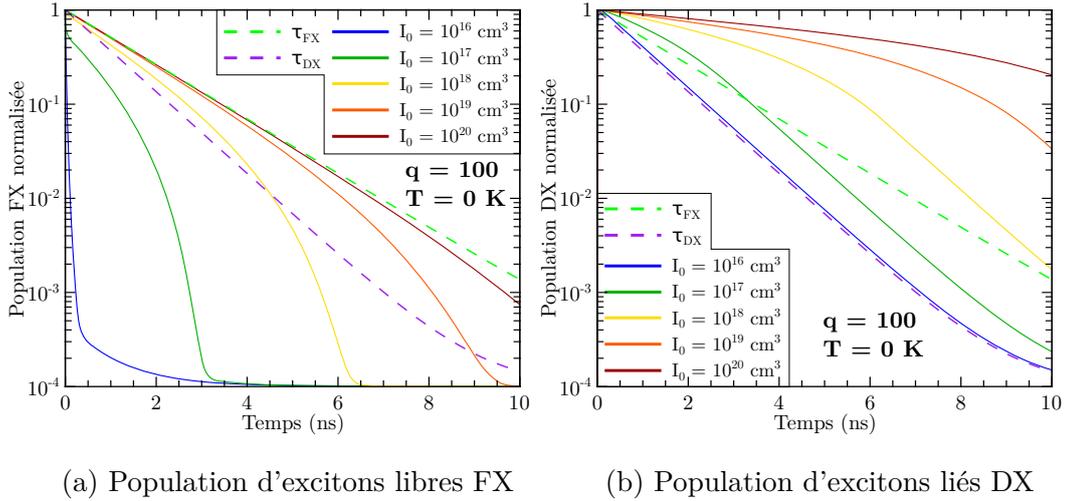


FIGURE IV.8 – Simulation de la variation des populations d'excitons libres et liés au cours du temps à 0 K, pour  $q = 100$ , pour différentes densités d'excitation initiales. Les courbes en pointillés représentent le déclin des populations sans interaction.

montée, associé au peuplement de DX, est extrêmement bref. Le peuplement de DX est très rapide.

En revanche, pour une forte densité d'excitons libres initiale, nous retrouvons le plateau dans le déclin de la population DX, de manière analogue au cas  $q = 2$ . La principale différence entre les deux cas se présente par conséquent aux faibles densités d'excitons libres initiales, avec une accélération des déclins pour le cas  $q = 100$ .

Examinons maintenant l'intensité de luminescence pour cette valeur de  $q$  (figure IV.9).

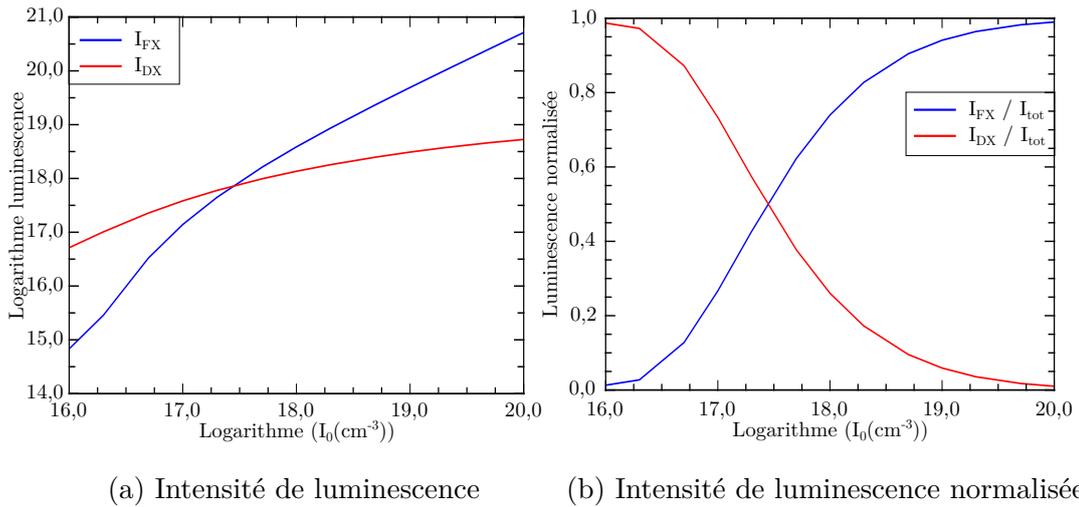


FIGURE IV.9 – Intensité de luminescence de chaque exciton pour  $q = 100$ , calculé par la formule IV.11.

Par rapport au cas précédent, nous observons, sur la figure de gauche, que l'intensité de luminescence de DX, à faible valeur de  $I_0$ , est bien plus grande que celle de FX de deux ordres de grandeur environ. La figure de droite permet d'estimer le

rapport d'intensité de luminescence de DX par rapport à FX à 100, soit ici aussi la valeur de  $q$ . La modification de  $q$  entraîne aussi le recul du point de croisement des deux courbes, pour lequel les intensités de luminescence sont égales. Néanmoins, nous n'observons pas ce cas de figure expérimentalement, ce qui tend à supposer que nous ne prenons pas en compte certains phénomènes. En effet, toutes les cinétiques mesurées expérimentalement ne présentent pas de plateau, ce qui suppose que le nombre d'excitons DX formés n'est pas suffisant pour arriver à la saturation des défauts  $D^0$ .

Dans les deux cas, nous avons supposé des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde. Dans le paragraphe suivant, nous étudions l'influence d'une modification de la durée de vie de chaque exciton sur l'intensité de luminescence.

#### iv) Effet d'une modification de la durée de vie des excitons sur l'intensité de luminescence

Nous étudions ici l'influence des durées de vie sur l'intensité de luminescence des deux excitons. Nous conservons  $q = 100$ , ainsi que  $T = 0$  K. La figure IV.10 présente les résultats obtenus, les cinétiques des populations suivant les mêmes « règles » que précédemment.

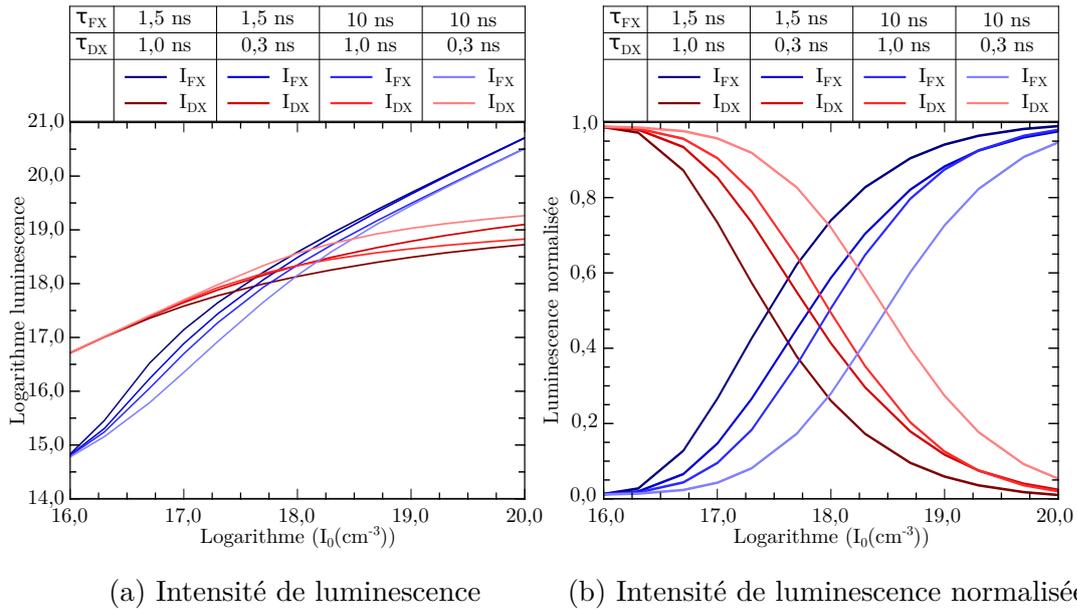


FIGURE IV.10 – Intensité de luminescence de chaque exciton pour  $q = 100$ , calculé par la formule IV.11, pour différentes valeurs de  $\tau_{FX}$  et  $\tau_{DX}$ .

Pour de basses densités d'excitons libres initiales, nous observons que le changement des durées de vie n'a pas d'influence sur l'intensité de luminescence. En effet, pour ces densités d'excitation, la population FX est déplétée très rapidement par la formation de la population DX. Pour ces densités d'excitation, nous pouvons en déduire que le piégeage gouverne totalement le rapport des intensités de luminescence (au rendement quantique près). En revanche, pour les grandes densités d'excitation, du fait de la saturation des pièges, la durée de vie intervient sur l'intensité de luminescence, et ce pour les deux excitons. En effet, nous observons la séparation des différentes courbes en deux groupes pour chaque exciton, groupes qui correspondent

aux deux durées de vies utilisées pour chaque exciton. Dans chaque cas, l'intensité de luminescence est plus forte pour les durées de vie les plus courtes, ce qui est cohérent avec la définition IV.11 de l'intensité de luminescence utilisée ici. L'étude de l'intensité de luminescence normalisée permet de clairement mettre en évidence un décalage du point de croisement (pour lequel  $I_{FX}^{lum} = I_{DX}^{lum}$ ) vers les grandes densités d'excitons libres initiales avec l'augmentation du rapport  $\frac{\tau_{FX}}{\tau_{DX}}$ .

Néanmoins, les durées de vie utilisées ici peuvent ne pas refléter la situation réelle. Nous n'avons pas accès aux durées de vie intrinsèques, nous n'avons expérimentalement accès qu'aux durées de vie radiatives des deux populations.

### v) Conclusions sur le modèle

Nous avons proposé un modèle très simple afin de tenter de simuler la relaxation de la population FX avec la possibilité de piégeage de l'exciton sur un défaut, pour former DX. Dans un premier temps, nous avons estimé, sur la base des paramètres de physiques de l'exciton, l'intensité de la force de piégeage de l'exciton sur le défaut.

L'application de ce modèle montre que, pour des densités d'excitation faibles, la cinétique de déclin de la population FX possède une durée de vie inférieure à la durée de vie intrinsèque (sans interaction) de DX, tandis que la population DX décroît avec sa durée de vie intrinsèque. Pour ces densités d'excitation, le rapport d'intensité de luminescence des deux populations est décrit par la valeur du paramètre d'interaction  $q$ . Cela nous a conduit à utiliser une valeur de  $q = 100$ , correspondant à une section efficace de piégeage de  $5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ , soit un rayon d'interaction de 13 nm, qui est une valeur très élevée.

En revanche, le modèle prédit, pour des densités d'excitation suffisamment élevées l'apparition d'un plateau dans la cinétique de la population DX, signe d'une saturation du processus de piégeage. De plus, pour ces densités d'excitation, l'intensité de luminescence de l'exciton libre est plus grande que celle de l'exciton lié, ce qui est en désaccord avec les mesures expérimentales.

Nous avons présenté un ensemble de résultats calculés correspondant au comportement dynamique des populations d'excitons DX et FX, dont le système d'équations régissant la formation des populations est très simplifié. Il n'est pas surprenant que ce modèle ne puisse décrire correctement la dynamique observée expérimentalement.

Expérimentalement, nous n'avons pas accès à la cinétique de luminescence de l'exciton libre pour des températures inférieures à 70 K, ni à celle de DX pour des températures inférieures à 15 K. Il est par conséquent difficile de conclure sur la « force » du piégeage .

Comme nous l'avons déjà précisé au paragraphe IV.1.3, la similitude des déclins de luminescence des excitons FX et DX peut être comprise de la manière suivante. À 15 K, nous mesurons la durée de vie radiative de la bande DX, qui est de l'ordre de la nanoseconde. À cette température, les effets thermiques étant très faibles (la durée de vie thermique de DX est de l'ordre de la nanoseconde, voir section IV.1.3), le piégeage de l'exciton libre sur les défauts n'est pas influencé par les effets thermiques. La durée de vie de luminescence est donc celle de DX. À contrario, lorsque la température augmente, les effets thermiques augmentent grandement en intensité, et la durée de vie de l'exciton lié diminue rapidement à cause de ces effets thermiques (la durée de vie thermique de DX à 100 K est estimée à 250 fs). De fait, « l'équilibre » entre DX et FX est déplacé vers FX, le piégeage de FX sur un défaut étant de plus en plus vite compensé par le dépiégeage par les effets thermiques. Ainsi, pour des températures

plus élevées, la cinétique de luminescence de DX est gouvernée par celle de FX, car la dynamique radiative de DX est totalement masquée par le dépiégeage thermique.

Dans ce modèle, nous avons supposé que les paires électron-trou créées par l'absorption d'un photon UV incident conduisaient à la formation des excitons libres. Ceci est une approximation forte, en particulier vis à vis des autres processus intervenant dans la dynamique des populations de porteurs de charge envisagées au chapitre III (section III.2.2 paragraphe i)). Il apparaît clairement ici que cette approximation ne permet pas de décrire correctement la dynamique de relaxation des excitons FX et DX. Il ne permet pas, non plus, de décrire le cas de l'excitation par le faisceau IR.

Nous avons effectué une résolution numérique du modèle prenant en compte le mécanisme séquentiel de créations de porteurs de charge proposé dans le chapitre III, section III.2.2 paragraphe i), ainsi que la possibilité de formation d'excitons libres à partir de ces porteurs. Il est ainsi possible de comparer les deux modes d'excitation. Dans tous les cas, le nombre de paramètres dont la valeur exacte reste inconnue (les taux de réaction de chaque processus, les durées de vie intrinsèques de chaque exciton), et impossibles actuellement à évaluer plus rigoureusement, rendent l'interprétation des résultats difficile. Avec des ordres de grandeur estimés simplement, les résultats de ces simulations font apparaître des déclin des différentes populations qu'il n'est pas aisé d'interpréter. Ceux des excitons DX et FX montrent malgré tout un comportement qualitatif proche de celui exposé dans ce paragraphe, où la phase de formation des excitons est fortement simplifiée. Pour rappel, nous avons obtenu :

- Pour de basses fluences d'excitation, la cinétique de relaxation de la population FX est fortement accélérée, celle de DX suit sa durée de vie intrinsèque,
- Pour de fortes fluences d'excitation, les deux cinétiques de relaxation sont ralenties, avec l'apparition d'un plateau dans la cinétique de DX.

En revanche, dans le cas du modèle complet prenant en compte la formation de porteurs de charge, le ralentissement de la cinétique de relaxation de la population FX est moins important. Ceci peut être la signature de l'étape de formation de FX à partir des porteurs de charge, bien que les résultats obtenus soient trop préliminaires pour conclure sur la dynamique associée au mécanisme complet.

Ces résultats, bien que très partiels, indiquent tout de même en particulier que l'évolution de la population totale des excitons FX et DX en fonction de la densité d'excitation présente un comportement pouvant être différent selon le mode d'excitation UV ou IR. Cela nous a permis d'envisager au chapitre III la possibilité de conditions particulières pour lesquelles les écarts d'intensité de luminescence entre les deux excitons pourraient être largement en faveur de DX sous excitation IR.

Ce modèle est à améliorer, à compléter afin de tenter d'identifier et d'évaluer les paramètres ayant un rôle majeur dans le mécanisme. Les effets thermiques en particulier sur le dépiégeage de l'exciton DX peuvent également être pris en compte.

### **IV.1.5 Conclusions sur les mesures de cinétiques de l'exciton libre et de l'exciton lié dans le cristal**

Dans cette section, nous avons étudié l'évolution de la dynamique de relaxation excitonique dépendante de la température, ainsi que la comparaison entre l'exciton libre (quand son émission est détectée) et l'exciton lié DX. Sous excitation UV, la dynamique de luminescence de l'exciton DX est fortement corrélée à celle de l'exci-

ton libre par le biais de la compétition entre le piégeage de l'exciton sur le défaut et le dépiégeage de celui-ci par la température. De plus, la durée de vie radiative de l'exciton lié ne possède pas le comportement attendu en fonction de la température, sa valeur augmentant avec la température. En effet, avec l'augmentation de la température, la durée de vie de l'exciton DX diminue fortement, à cause du dépiégeage de l'exciton fixé sur le défaut. Ainsi, la durée de vie de DX est donnée par celle de FX, la dynamique de DX étant occultée par les effets thermiques.

Concernant le mode d'interaction, nous avons observé que sous excitation UV, les effets d'interaction avec la surface peuvent être importants, et viennent ajouter une composante plus rapide au déclin de luminescence. Comparativement, le déclin sous excitation IR ne présente pas (ou très peu) de composante plus rapide, signe que les effets de surface sont moins importants dans ce régime d'excitation. Cela est aisément compréhensible en analysant le profil de densité d'excitation suivant les deux régimes.

Sous excitation IR, nous avons observé à 15 K un temps de montée de 350 ps (voir figure IV.2) dans la cinétique de luminescence de l'exciton lié. Ce temps de montée est annulé avec l'augmentation de température par l'intervention directe des effets thermiques, venant accélérer le déclin de luminescence par l'ajout d'une durée de vie thermique de plus en plus courte avec la température. Du fait de l'absence d'émission de l'exciton libre sous excitation IR, il n'est pas possible d'affirmer ici que la cinétique de luminescence de DX est pilotée par celle de FX.

À température ambiante, nous savons que le pic d'émission sous excitation à un photon UV correspond au mélange de l'émission de l'exciton libre et de l'exciton lié AX. Nous ne pouvons donc affirmer directement que la mesure de cinétique de luminescence à cette température permet de déterminer le temps de déclin caractéristique de l'exciton libre. De plus, sous excitation IR, la luminescence de l'exciton libre n'est pas détectée. Ainsi, il est difficile dans ce cas de supposer que la cinétique de luminescence de DX est pilotée par FX. Pour cela, il est nécessaire de mesurer les cinétiques de luminescence des autres émissions. La mesure de la cinétique de luminescence de l'exciton AX, ainsi que celle des répliques phononiques de DX, a pour but de tenter de déterminer leurs propriétés dynamiques, et ainsi déterminer la raison de leur absence dans les NP. Nous avons supposé dans le chapitre III que l'absence des répliques phononiques est due à une trop grande proximité avec la surface, empêchant de fait le couplage exciton-phonon. Si cela est le cas, l'interaction entre les excitons responsables de l'émission des répliques phononiques et la surface sera bien plus faible, et la cinétique de luminescence de la réplique phononique devrait être exempte de composante plus rapide aux premiers instants. C'est l'objet de la section suivante.

#### IV.1.6 Dynamique de relaxation des émissions situées dans la partie à basse énergie du spectre de luminescence

Nous étudions ici la cinétique de luminescence des répliques phononiques de l'exciton lié, ainsi que la cinétique de luminescence de la bande AX. Nous poursuivons plusieurs objectifs. Comme dit précédemment, ces mesures ont pour buts de :

- Déterminer si la durée de vie de luminescence de l'exciton est modifiée par le couplage aux phonons,

- Examiner la sensibilité du couplage exciton-phonon avec la proximité de la surface.
- Dans le cas de la bande AX, étudier l'influence de la nature du piège sur la cinétique de luminescence.

Sous excitation IR, l'émission des répliques phononiques de DX est moins perturbée par l'interaction avec la surface, du fait de la proportion moindre d'excitons à proximité de celle-ci. Sous excitation UV par contre, les effets de surface sont plus importants. Il est ainsi possible de détecter une différence de proximité avec la surface suivant si la relaxation radiative s'effectue avec ou sans émission de phonon.

Nous comparerons ensuite la cinétique de luminescence de l'exciton libre FX à celle de l'exciton lié AX, pour une température intermédiaire. Le but ici est d'observer une possible influence du piégeage d'un exciton sur un défaut accepteur, assez profond par rapport au défaut donneur responsable de l'émission DX.

### i) Dynamiques de relaxation des répliques de l'exciton lié

Nous étudions pour commencer les différentes émissions associées à l'exciton lié. Nous utilisons les mêmes conditions expérimentales que pour la mesure de la cinétique de l'exciton lui même. Pour rappel, dans les spectres d'émission (voir figure III.2 dans le chapitre III), nous avons observé plusieurs bandes de luminescence à plus basse énergie correspondant soit aux répliques phononiques de l'exciton DX (notées DX-nLO), soit à l'émission nommée Two Electron Satellite (TES). Les cinétiques ont été effectuées pour les deux modes d'excitation UV et IR, le tout à la température de 15 K. Le cristal est excité soit par le faisceau UV non focalisé avec une énergie par impulsion de 10 nJ, soit par le faisceau IR focalisé avec 5  $\mu$ J par impulsion. Les résultats sont présentés en figure IV.11.

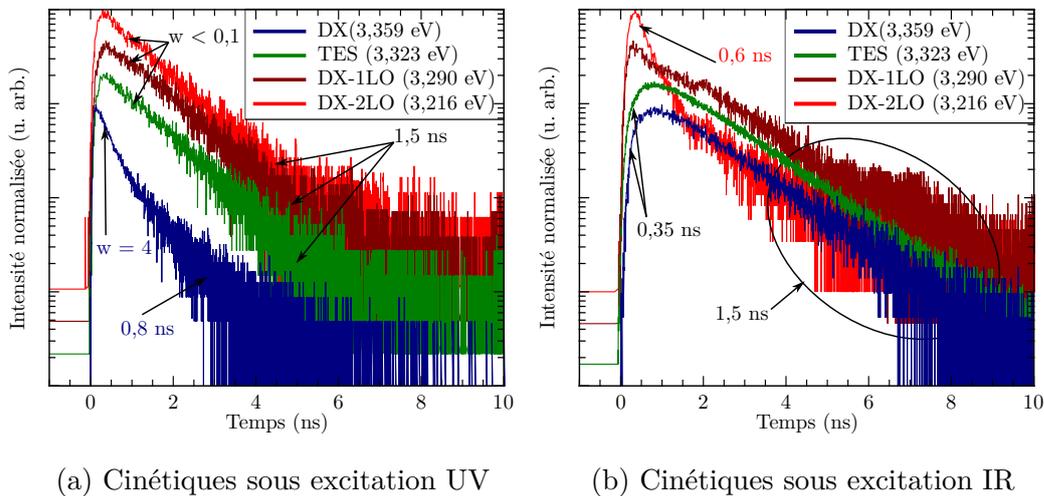


FIGURE IV.11 – Cinétiques de luminescence des différentes bandes d'émission du cristal associées à l'exciton lié pour  $T = 15$  K.

Nous constatons sous excitation à un photon UV en figure IV.11a que les différentes bandes associées aux répliques phonon et à la recombinaison de type Two Electron Satellite possèdent le même profil de déclin de luminescence. En comparaison avec le déclin de l'exciton lié seul (courbe bleue), nous observons que les effets de surface ne semblent pas affecter la cinétique de luminescence des autres bandes

d'émission. Sous excitation UV (figure IV.11a), nous utilisons ici comme fonction test la fonction issue du modèle présentant l'effet d'extinction par la surface (voir chapitre I, et l'annexe B). Les valeurs obtenues pour l'émission TES ainsi que la réplique à deux phonons sont les mêmes que pour la réplique à un phonon, avec une durée de vie de 1,5 ns, et un paramètre d'extinction inférieur à 0,1, mettant en valeur la très faible interaction avec la surface des excitons liés couplés avec le cristal (les répliques), ou le défaut (émission TES). En comparaison, l'utilisation de la même procédure sur l'émission DX (la courbe bleue sur la figure IV.11a) nous donne une durée de vie de 0,8 ns, mais avec un paramètre d'extinction  $w$  proche de 4.

Cette faible valeur de  $w$  pour les différentes émissions secondaires, en accord avec l'absence de la composante plus rapide aux premiers instants du déclin va dans le sens d'une relaxation de l'exciton associée à l'émission d'un ou plusieurs phonons, ou au dépôt d'une partie de son énergie sur le défaut, où l'exciton est suffisamment éloigné de tout élément perturbateur. Cet effet a été aussi observé par Chen et al. [Chen 13], qu'ils attribuent au fait que l'émission TES ainsi que les répliques phononiques proviennent d'excitons situés dans une zone différente du cristal par rapport à DX.

En effet, dans le cas de l'excitation UV, le principal élément perturbateur est la surface de l'échantillon, permettant une recombinaison non radiative des paires électron-trou et des excitons. La relaxation des excitons menant à l'émission des photons de luminescence formant les bandes TES et de répliques phononiques semble par conséquent se faire plus en profondeur, là où les extincteurs (les états de surface) sont plus difficiles d'accès.

Le deuxième point notable est que le temps caractéristique de déclin aux temps longs, associé à la relaxation de l'exciton DX loin de la surface, semble proche pour toutes les bandes. Cela ne se retrouve pas dans les durées de vie obtenues par l'ajustement des cinétiques, la durée de vie estimée pour l'émission DX étant deux fois plus faible que pour les autres émissions. Ces mesures suggèrent que, sous excitation UV, le couplage entre l'exciton lié et le phonon LO ne modifie pas profondément la dynamique de relaxation radiative de l'exciton lié.

Dans le cas des cinétiques sous excitation IR (figure IV.11b), les émissions associées à TES et à la réplique à un phonon de DX ont toutes un déclin mono-exponentiel, avec une durée de vie de 1,5 ns. Par rapport au déclin de DX, nous observons que le temps de montée pour la réplique à un phonon est nul. Par contre, la cinétique de luminescence de l'émission TES est identique à celle de DX, que ce soit pour le temps de montée, mais aussi pour le déclin lui-même. Nous rappelons que l'émission TES provient de la désexcitation de DX, seul l'état final du défaut étant différent. Il est par conséquent cohérent de retrouver la même cinétique de luminescence pour les deux transitions, TES et DX. Le cas de la transition DX-2LO est un peu particulier. Aux temps longs, nous retrouvons une durée de vie de 1,5 ns. En revanche, aux temps courts, la durée de vie obtenue est plus faible (0,6 ns). Il est difficile de conclure sur l'origine de cette accélération de la cinétique de l'émission DX-2LO aux temps courts.

De ces mesures, nous pouvons tirer au final 2 conclusions :

- Sous excitation UV, les émissions satellites ne présentent pas de déclin rapide aux temps courts, généralement dûs aux effets de surface. Cette absence d'interaction semble induire que le couplage exciton-phonon, ainsi que la tran-

sition Two Electron Satellite, n'est possible qu'à une certaine distance de la surface,

- Sous excitation IR, le couplage exciton-phonon ne modifie pas le déclin de luminescence (mis à part le cas particulier de la réplique DX-2LO). En revanche, le temps de montée disparaît pour les deux répliques.

La première conclusion est importante dans le sens où elle est en accord avec le fait que les répliques phononiques sont absentes du spectre d'émission des NP, dont le volume est faible. La deuxième conclusion est plus difficile à justifier, car le temps de montée est relié aux processus de formation de DX. Or, le phonon n'est émis que lors de la recombinaison radiative. Ainsi, il ne semble pas possible que le couplage entre l'exciton et le phonon modifie la dynamique de formation de DX.

## ii) Dynamiques de relaxation radiative de l'exciton AX et de ses répliques

Nous effectuons maintenant l'étude de la bande AX, comparée à la cinétique de luminescence de FX. Nous étudions aussi le couplage entre AX et le phonon LO et son effet sur la cinétique de luminescence. Pour cela, nous fixons la température du cristal à 100 K, sous excitation UV, pour mesurer la cinétique de l'exciton libre, ainsi que celles de la bande AX et de sa première réplique. L'énergie d'excitation UV est fixée à 100 nJ par impulsion non focalisée, soit une densité d'excitations maximale en surface de  $8,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La figure IV.12 présente les résultats obtenus.

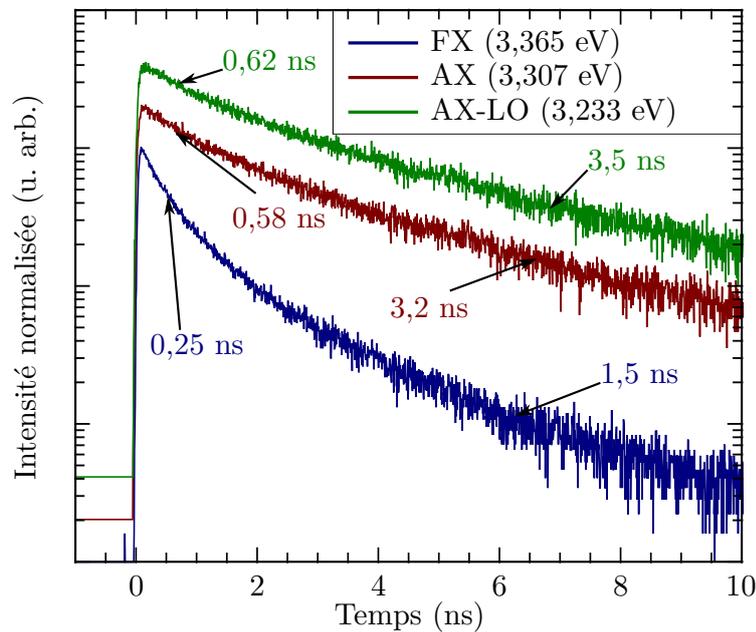


FIGURE IV.12 – Cinétique de luminescence sous excitation UV de l'exciton libre, ainsi que celle de la bande AX et de sa réplique phononique pour  $T = 100 \text{ K}$ .

Nous pouvons effectuer les constats suivants :

- Pour les temps courts, le temps caractéristique de déclin est de 250 ps pour FX, 580 ps pour la bande A, et 620 ps pour A-LO,
- De même, pour les temps longs, le temps caractéristique de déclin est de 1,5 ns pour FX, 3,2 ns pour la bande A, et 3,5 ns pour A-LO.

Le dynamique de relaxation de la bande A et de sa réplique est plus lente que celle de l'exciton libre, cas différent de DX, pour lequel la cinétique de luminescence à cette température est identique à celle de FX. Cela peut être dû au processus de formation de AX, processus pouvant être différent de celui de DX.

Ce comportement pourrait être responsable de la différence de durée de vie observée à température ambiante entre les deux régimes d'excitation. En effet, l'émission de FX « disparaît » lors du passage de l'excitation UV à l'excitation IR. Pour cela, il est nécessaire de mesurer la cinétique de luminescence de AX suivant les deux régimes d'excitation, dans le but de mesurer l'effet du changement de mode d'excitation sur sa dynamique. Les conditions d'acquisition sont les suivantes :

- La température du cristal est fixée à 90 K, avec une énergie d'excitation de 60 nJ non focalisé en régime UV,
- La température du cristal est fixée à 70 K, avec une énergie d'excitation de 3  $\mu$ J focalisé en régime IR.

La figure IV.13 montre la cinétique de luminescence de la bande AX pour les deux modes d'excitation.

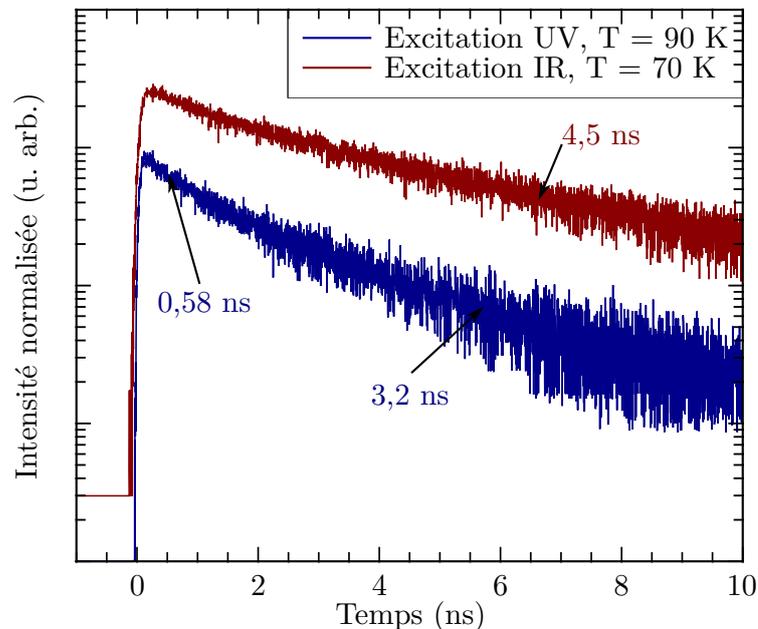


FIGURE IV.13 – Cinétiques de luminescence de l'exciton lié AX pour les deux régimes d'excitation.

Nous observons deux choses :

- Comme pour l'exciton libre, sous excitation UV, la surface joue un rôle aux temps courts en diminuant la durée de vie pour les premiers instants de la cinétique. Ce n'est pas le cas sous excitation IR,
- La durée de vie aux temps longs est plus grande sous excitation IR, avec une valeur de 4,5 ns, contre 3,2 ns sous excitation UV.

Par conséquent, nous avons deux phénomènes modifiant profondément la cinétique suivant le régime d'excitation à température ambiante. Le premier est l'absence de l'émission de l'exciton libre seul. Sous excitation UV, il y a un facteur 2 entre la cinétique de luminescence de l'exciton libre et celle de l'exciton lié AX. L'absence d'émission de FX dans le pic de luminescence à température ambiante sous

excitation IR, responsable du décalage spectral (voir section III.1.1), contribue indirectement à l'augmentation de la durée de vie de la luminescence à température ambiante sous excitation IR par rapport au cas UV.

Le deuxième facteur provient de la cinétique de luminescence de la bande AX elle-même suivant le mode d'excitation. Le passage d'une excitation de 1 à 3 photons entraîne aussi un ralentissement de sa cinétique de luminescence. Cela vient amplifier l'augmentation de la durée de vie suivant le régime d'excitation. Les effets de réabsorption dans les queues de Urbach, plus importants sous excitation IR de par le profil de densité d'excitation, peuvent aussi expliquer la différence de déclin de AX suivant les deux modes d'excitation. Cet effet est moins important que pour DX car le coefficient d'absorption à la longueur d'onde de démission de AX est plus faible.

### IV.1.7 Conclusions sur les mesures de cinétiques dans le cristal

Dans cette section, nous avons étudié la dynamique de relaxation des excitons dans le cristal sous différentes conditions expérimentales. Nous avons déterminé l'influence du régime d'excitation sur la cinétique de luminescence de l'exciton lié DX.

Sous excitation à un photon UV, les effets de surface modifient la cinétique aux temps courts, faisant apparaître une composante sub-nanoseconde. Il est possible de rendre compte de façon satisfaisante cet effet en simulant les déclins expérimentaux par un modèle d'extinction de surface, duquel le paramètre  $w$  donne la « force » de l'extinction. Cependant, cette démarche ne représente aucunement une preuve certaine des effets de surface seuls, d'autres interactions pouvant potentiellement venir complexifier la cinétique de luminescence. Sous excitation à 3 photons IR, ces effets de surface sont minimisés, et laissent apparaître un temps de montée dans la cinétique de luminescence de DX, relié aux processus de formation de l'exciton lié.

Sous excitation à un photon, nous avons mesuré dans les mêmes conditions la cinétique de luminescence de FX et de DX. Les deux déclins obtenus sont identiques. Cela peut s'expliquer par la présence des effets thermiques venant masquer la dynamique de relaxation de DX, au point que sa cinétique de luminescence est pilotée par celle de FX.

Nous avons développé un modèle simple simulant la relaxation des deux populations d'excitons, avec une estimation simple de la force de l'interaction permettant le piégeage de FX sur le défaut. Ce modèle est encore incomplet, et introduit notamment des effets de saturation à haute densité initiale de FX, provoquant l'apparition d'un plateau dans la cinétique de relaxation de la population DX. La prise en compte d'un schéma cinétique plus complexe et complet, induit par les mesures de spectres d'émission sous excitation IR (voir chapitre III), augmente grandement la difficulté de l'interprétation des résultats obtenus lors des simulations. Un grand nombre d'inconnues subsistent, en particulier sur les vitesses de réaction des processus considérés. Les premières tentatives de résolution numérique effectuées avec un jeu de paramètres fixés arbitrairement conduisent à une évolution du nombre total d'excitons FX et DX en fonction de la densité d'excitation dont le comportement semble changer suivant le mode d'excitation UV ou IR. En particulier, il pourrait exister un domaine de densité d'excitation dans lequel la population d'excitons FX

pourrait être très défavorisée par rapport à celle de DX sous excitation IR. Nous ne pouvons à ce stade que rester très qualitatif et prudent sur ces tendances, mais les efforts doivent être poursuivis dans ce sens.

Nous avons mesuré les cinétiques de relaxation des répliques phononiques de l'exciton lié, à basse température, sous excitation UV et IR. La cinétique de luminescence est moins, voire pas du tout influencée par les effets de surface dans le cas des répliques, par rapport à DX. Du fait de l'absence d'émission de ces répliques dans les NP, il semble que le couplage exciton-phonon en général ne peut se faire qu'à une certaine profondeur dans le volume du cristal.

Nous avons mesuré la cinétique de luminescence de l'exciton AX, et comparé le résultat obtenu avec la cinétique de FX. Contrairement à DX pour la même température, la cinétique de luminescence de AX est plus lente que celle de FX. De même, la cinétique de AX-LO est encore plus lente, ce qui peut être une conséquence possible du processus de formation de AX, qui peut être différent de celui de DX.

Nous avons jusqu'à présent considéré uniquement la dynamique de luminescence des excitons dans le cristal. En nous plaçant maintenant dans les NP, nous allons ajouter des contraintes supplémentaires, notamment vis-à-vis du volume disponible. Nous décrirons dans un premier temps quelques effets majeurs susceptibles d'intervenir dans la dynamique de relaxation radiative des excitons dans les NP.

## IV.2 Nanostructuration et dynamiques de luminescence

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que le spectre de luminescence est fortement modifié lorsque la taille caractéristique du système est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En effet, toutes les émissions liées au couplage entre l'exciton et les phonons du matériau n'apparaissent pas dans le spectre d'émission des NP. Deux points sont à prendre en compte lors du passage du cristal à un système de taille nanométrique :

- La réduction de la taille du système peut éventuellement entraîner un confinement quantique des excitons,
- Cette diminution de taille a pour conséquence un nombre réduit de défauts présents dans une NP, dépendant de la concentration de défauts initiale.

Les deux paragraphes suivants traitent ces points.

### IV.2.1 Confinement de l'exciton ?

Dans ZnO, l'exciton possède une énergie de liaison de 60 meV. D'après la théorie des excitons de Wannier-Mott (voir chapitre I), nous pouvons estimer un rayon de Bohr de l'exciton de l'ordre de 2 nm. Dans notre cas, le spectre de luminescence des NP ne manifeste pas de décalage vers les hautes énergies (voir chapitre III, section III.3), signe habituel d'un effet de confinement quantique des excitons. Du fait de la taille de nos NP ( $\approx 40 \times 6 \times 6$  nm), il semble logique que dans ce cas l'exciton ne ressente pas d'effet de confinement quantique.

Il n'en reste pas moins que l'exciton peut diffuser, et par conséquent migrer rapidement vers la surface. Il s'ensuit que la probabilité d'interagir avec les états de surface de la NP dans laquelle se forme l'exciton est importante, et ce d'autant

plus que la NP est petite. La principale différence dans les spectres d'émission est la suppression des répliques, que nous attribuons à l'influence de la surface (voir chapitre III). Dans le cas de l'interaction exciton libre - états de surface, il semble primordial de prendre en compte cet effet lors de l'étude des temps de déclin des excitons, et ce dans toutes les conditions.

Dans le cas du cristal, le profil d'excitation a une influence réelle sur la cinétique grâce à la taille macroscopique de celui-ci. Ici, que ce soit sous excitation UV ou IR, la densité d'excitation varie peu sur des distances nanométriques. Il y a par conséquent très peu de différences de ce côté là. Au final, il ne devrait pas y avoir une grande différence de comportement entre les déclins excités par le faisceau UV, ou par le faisceau IR.

### IV.2.2 Les défauts dans les NP

Un autre point à prendre en compte lors de l'étude des cinétiques, surtout à basse température, est la présence de défauts dans les NP. Dans le cas des NP synthétisées par la technique LECBD, les impuretés proviennent principalement du précurseur, une poudre de ZnO de grande pureté (voir chapitre I). Pour plus de détails, il est possible de se référer à la thèse de Dimitri Hapiuk [Hapiuk 06].

Le problème apparaissant ici est le nombre d'impuretés disponibles dans une NP pour piéger l'exciton libre. Ces impuretés proviennent des différentes étapes de synthèse de la poudre. Pour une poudre pure, la quantité d'impuretés est de l'ordre de 1 à 10 ppm (particules par millions). La masse volumique de ZnO est de  $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Connaissant la masse molaire des constituants (un motif ZnO possède une masse molaire de  $81 \text{ g.mol}^{-1}$ ), nous en déduisons que la densité de constituants est environ de  $4,16 \times 10^{22}$  motifs ZnO par centimètre cube. La densité de défauts chimiques pour une poudre considérée comme pure est par conséquent de l'ordre de  $4 \times 10^{16}$  à  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le volume de nos NP est de  $1,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ . Si nous considérons que la densité de défauts reste constante au cours de la synthèse, nous obtenons par conséquent des NP avec en moyenne 0,01 à 0,1 défaut. Statistiquement, seule une partie des NP peut permettre la formation d'un exciton lié DX à basse température. Cela veut dire qu'il est peu probable que les excitons liés puissent interagir les uns avec les autres, car ils seront dans des NP différentes. Ces excitons liés seront par contre toujours proches de la surface des NP. Il est donc fort probable que la cinétique de luminescence de l'exciton lié soit elle aussi très perturbée par les effets de surface.

## IV.3 Cinétiques de luminescence excitonique dans les NP

Nous étudions ici la dynamique de relaxation radiative de l'exciton (libre et lié) dans les nanoparticules synthétisées par la technique LECBD (voir section I.7.2, chapitre I). Dans le chapitre III, nous avons observé que, à température ambiante, le spectre d'émission excitonique consiste en une seule bande large, comme dans le cas du cristal. En revanche, du fait de la différence de taille entre les deux systèmes, la cinétique de luminescence devrait être très différente entre le cristal et les NP. À basse température, le spectre de luminescence se résume dans ce cas aussi à une

unique bande d'émission. Nous avons observé précédemment que la cinétique des répliques phononiques de DX et de AX ne présente pas d'accélération de la durée de vie aux premiers instants, typique de l'interaction avec les états de surface. Cette absence d'interaction semble montrer, en accord avec les spectres de luminescence des NP au volume fortement réduit, que l'émission des répliques phononiques semble provenir du volume du matériau, ou tout du moins d'excitons suffisamment éloignés de la surface. Dans les deux cas, comme dit plus haut, une attention toute particulière doit être prise lors du traitement pour prendre en compte les effets de surface très importants ici.

### IV.3.1 Dynamique de relaxation radiative de l'exciton libre FX à température ambiante

Commençons par examiner la cinétique de luminescence lorsque les NP sont à température ambiante. L'émission à 300 K (figure III.9, en section III.3.1) consiste en une seule bande, élargie par rapport au cristal (environ 110 -120 meV dans les NP contre 90 meV dans le cristal), et ce quelque soit le régime d'excitation. La différence entre les deux modes d'excitation est l'émission de l'exciton libre, qui n'est pas présente sous excitation à 3 photons IR. De même, l'émission associée à l'exciton AX est beaucoup plus faible sous excitation IR, augmentant ainsi le décalage du maximum d'émission entre les deux modes d'excitation. Les NP sont excitées soit par des impulsions UV non focalisées, avec 10 nJ par impulsion, soit des impulsions IR focalisées, avec 5  $\mu$ J par impulsion. Pour les deux cas, la largeur spectrale d'analyse est de 5 meV, centrée sur le maximum d'émission. La figure IV.14, présente les cinétiques associées, pour chaque régime d'excitation.

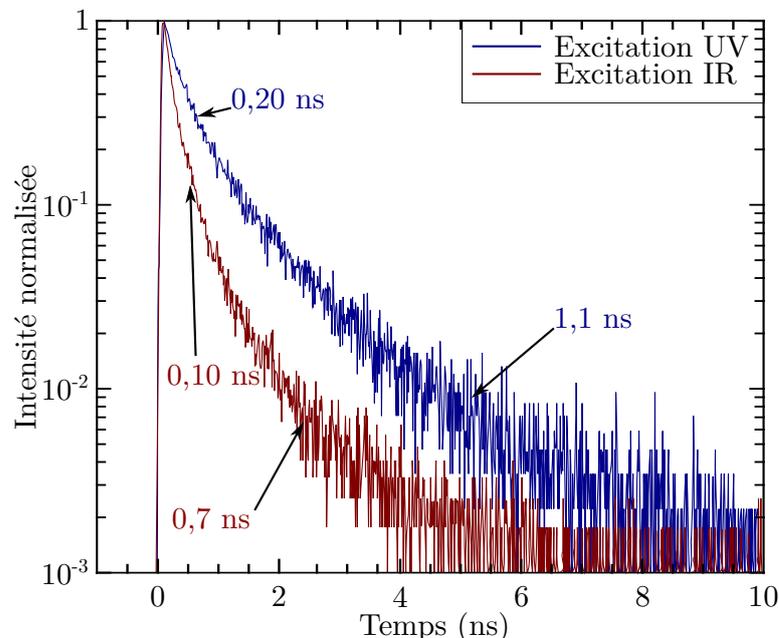


FIGURE IV.14 – Cinétiques de relaxation de l'exciton libre dans les nanoparticules, pour  $T = 300$  K.

Nous avons, dans les deux cas, un déclin pouvant être décomposé en deux com-

posantes exponentielles. La composante rapide, aux temps courts, correspond vraisemblablement aux effets de surface. Ces effets se retrouvent dans les deux régimes d'excitation, contrairement à ce que nous avons vu précédemment dans le cas du cristal. Cela est cohérent avec le fait qu'ici les excitons sont créés proches de la surface des NP, pour les deux régimes d'excitation.

Cet effet est même plus important sous excitation à 3 photons, avec un temps caractéristique de 100 ps, contre 200 ps sous excitation à un photon. Ce résultat est un peu plus compliqué à interpréter, car les effets d'interaction avec la surface ne sont à priori que peu sensibles aux processus de formation des porteurs de charges. La cinétique aux temps longs est elle aussi accélérée comparée à celle obtenue dans le cristal. Les temps de déclin obtenus sont de 0,7 ns sous excitation IR, et 1,1 ns sous excitation UV. Dans l'ensemble, la cinétique de luminescence est plus rapide sous excitation IR (à 3 photons). Il est malgré tout clair que dans les deux cas, nous ne sommes pas en présence des durées de vie intrinsèques, car l'effet de surface est prépondérant au vu des valeurs des temps caractéristiques aux premiers instants de la luminescence. La dynamique radiative aux temps longs est elle aussi modifiée par ces effets de surface. Il en résulte une dynamique de relaxation radiative qui est ici « très » rapide.

Il est possible d'utiliser le modèle prenant en compte les effets de surface pour simuler le déclin de luminescence. Dans ce cas cependant, les résultats obtenus sont difficiles à interpréter, le paramètre  $w$  donnant la force de l'interaction étant très élevé (supérieur à 10). En effet, ce modèle n'est valide que pour des valeurs de  $w$  inférieures à 5, signifiant ici qu'il n'est pas possible d'appliquer ledit modèle.

Lorsque l'échantillon est à température ambiante, seul l'exciton libre ainsi que possiblement l'exciton lié AX sont présents dans le spectre de luminescence. Les mesures de spectres ont aussi montré que l'émission associée à l'exciton libre n'est pas présente sous excitation IR dans ces NP. Les mesures à basse température ont montré que les répliques phononiques sont absentes du spectre de luminescence. Seule l'émission de l'exciton DX et l'émission TES sont présentes sous excitation UV. Un épaulement est présent sous excitation IR, dont l'origine reste encore difficile à déterminer.

### IV.3.2 Dynamique de relaxation radiative des différentes émissions à basse température

Nous fixons maintenant la température à 15 K. Les conditions d'excitation restent les mêmes, avec des impulsions UV non focalisées d'énergie 10 nJ, ou des impulsions IR focalisés d'énergie 5  $\mu$ J.

La figure IV.15 présente les résultats obtenus dans les deux conditions d'excitations, pour deux zones du spectre. La première est la bande d'émission liée à l'exciton DX, à 3,36 eV, et la deuxième correspond à celle de l'émission TES sous excitation UV, et de l'épaulement sous excitation IR, à 3,33 eV.

La mesure de la cinétique de luminescence dans la bande d'émission de l'exciton DX suscite deux remarques :

- Le déclin de luminescence est le même quelque soit le régime d'excitation,
- Cette cinétique est extrêmement rapide, avec un temps de déclin de 150 ps.

Nous observons de plus que la cinétique est quasiment mono-exponentielle. Du fait de ce profil de déclin, il serait possible de conclure l'absence de couplage avec la

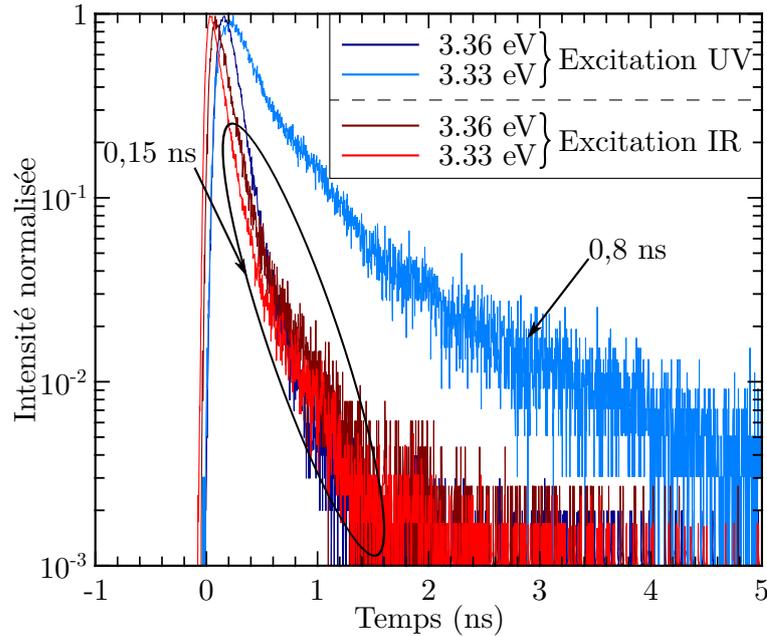


FIGURE IV.15 – Cinétiques de relaxation radiative de l'exciton dans les nanoparticules, pour  $T = 15$  K.

surface. Mais, expérimentalement, nous ne pouvons pas avoir accès à des temps de déclin inférieurs à 100 ps, du fait de la réponse de notre détecteur et de l'électronique d'acquisition. Cette absence d'accélération au début de la cinétique est sans doute plus une manifestation des limites de la détection que la présence d'un comportement particulier de l'exciton lié. Sous cette hypothèse, nous avons une forte accélération du déclin de luminescence due à l'interaction des excitons liés avec la surface des NP. Il est difficile d'appliquer le modèle développé précédemment dans ce cas. En effet, non seulement une NP ne contient statistiquement au mieux qu'un défaut, mais aussi avec les densités d'excitation créées, il est difficile de supposer que le nombre d'excitons libres dans une NP soit grand. De plus, le volume réduit de la NP entraîne que deux excitons dans la même NP vont interagir entre eux, modifiant ainsi profondément la relaxation. Au final, il est difficile d'en déduire des propriétés intrinsèques de l'exciton, qu'il soit lié à un défaut ou libre.

Sous excitation UV, nous avons une deuxième émission centrée à 3,33 eV, que nous pouvons assigner à une transition de type Two Electron Satellite (voir chapitre III, section III.3.2). La cinétique associée est présentée en figure IV.15 (courbe bleu clair). Nous observons que la cinétique associée à TES est plus lente que pour DX. La durée de vie donnée par l'ajustement de la courbe est de 800 ps, valeur bien plus grande que pour l'émission DX (150 ps). Elle reste néanmoins bien plus faible que que la durée de vie de TES dans le cristal (1,5 ns).

À la même position du spectre, sous excitation IR, est présent un épaulement, qui est de plus en plus visible lorsque l'énergie d'excitation augmente (figure III.26b, dans le chapitre précédent). La cinétique associée à cette émission est présentée en figure IV.15 (courbe rouge clair). La cinétique de luminescence obtenue est rapide, avec le même profil que pour la cinétique de relaxation de l'exciton lié. De cette mesure, il semble que cette émission ne soit pas différente de DX. Nous pouvons néanmoins effectuer une hypothèse. Cette émission peut appartenir à l'exciton lié AX.

l'interaction prépondérante avec la surface « gomme » les particularités de chaque exciton, résultant en une cinétique proche de la résolution maximale dans les deux cas. Néanmoins, les défauts accepteurs sont très peu nombreux. De plus, du fait de la taille limitée des NP, l'exciton lié DX peut voir son émission élargie par rapport au cas du cristal. Dans le cas de l'excitation IR, le mécanisme de formation de DX est plus complexe. Cette complexité dans la dynamique de formation de l'exciton lié peut modifier l'allure du spectre de luminescence. Des mesures complémentaires sont malgré tout nécessaires pour déterminer l'origine de l'épaule à basse énergie de la bande DX.

### IV.3.3 Conclusions sur les mesures de cinétiques dans les NP

Dans le cas des NP, l'interaction avec la surface lors de la relaxation des excitons est vraisemblablement le principal effet visible sur les cinétiques de luminescence, dans les deux modes d'excitation. Spectralement, la taille réduite des NP entraîne la disparition des répliques phononiques à basse température, ainsi que celle de l'exciton AX. Le spectre de luminescence se résume ainsi à une unique bande d'émission. De plus sous excitation IR, l'épaule à basse énergie (3,33 eV) dans la bande d'émission DX à basse température possède la même dynamique que celle de l'exciton lié. Il reste difficile de conclure sur l'origine de cet épaulement. La différence d'énergie est telle que nous ne pouvons l'attribuer à une réplique phononique, ou à l'émission de l'exciton lié DX seul. Du fait de cet interaction dominante avec la surface, nous n'avons pu obtenir que peu d'informations sur la dynamique de relaxation de l'exciton. Néanmoins, le cas des NP est intéressant car il permet de comprendre comment la surface va intervenir lorsque celle-ci est proche de toutes les excitations. Nous retrouverons un cas de figure semblable dans le chapitre suivant, lorsque le cristal, ainsi que les NP, sont excités par un faisceau de photons dans la gamme VUV (de 20 à 50 eV), car le coefficient d'absorption très élevé entraîne une création d'excitations dans une épaisseur de cristal à peine supérieure à 20 nm. Néanmoins, pour ces énergies de photon, des phénomènes supplémentaires peuvent apparaître, fixant des limites à la comparaison entre l'étude que nous venons de faire et celle sous excitation VUV.

Dans ce qui précède, nous avons utilisé des fluences d'excitation faibles, de manière à limiter les interactions possibles, et ainsi simplifier au maximum la dynamique de relaxation radiative des excitons. Nous avons utilisé des densités d'excitation plus importantes afin d'obtenir des informations sur le comportement du système DX-FX dans ces conditions, en particulier sur de possibles effets d'interaction exciton-exciton. Nous présentons dans la prochaine section l'effet de la densité d'excitation sur la cinétique de luminescence. Nous proposerons une hypothèse permettant d'expliquer les résultats obtenus. Enfin, nous tenterons de mesurer les premiers instants de la luminescence grâce au dispositif de mesure de cinétiques par mélange de fréquences, dans des conditions particulières où la densité d'excitation créée est très grande.

## IV.4 Dynamiques excitoniques sous haute densité d'excitation

Nous nous plaçons maintenant sous forte densité d'excitation UV. Pour cela, nous plaçons une lentille de focalisation du faisceau. La taille de la tache focale a été estimée à  $150 \mu\text{m}$  de diamètre.

Nous présentons dans un premier temps des cinétiques obtenues dans le cristal, pour différentes densités d'excitation. Nous examinerons ensuite l'évolution de la cinétique de luminescence de l'exciton lié dans les NP en fonction de la densité d'excitation. Nous nous placerons dans les mêmes conditions que pour le cristal.

Dans les deux systèmes, nous avons aussi mené des mesures de cinétiques à des échelles de temps sub-picoseconde à l'aide du dispositif de mesure par mélange de fréquences. Nous verrons que l'interprétation de ces mesures, du fait de l'interaction entre l'exciton et son environnement, est extrêmement complexe. Elle est sujette à de nombreux paramètres difficiles à appréhender, et à maîtriser. Au final, nous ne pourrons en tirer de conclusions définitives sur les propriétés de l'exciton dans ces conditions.

### IV.4.1 Effets de l'augmentation de la densité d'excitation sur la durée de vie de l'exciton lié dans le cristal

Nous commençons notre étude par le cristal. Nous rappellerons succinctement les résultats obtenus à basse densité d'excitation, pour lesquelles les excitons sont isolés. Du fait de la distance entre les défauts, et de l'impossibilité des excitons liés de se déplacer, ils ne peuvent à priori interagir entre eux directement. Les principales interactions entre excitons ne peuvent éventuellement avoir lieu qu'entre excitons libres, ou entre un exciton lié et un ou plusieurs excitons libres suffisamment proches de celui-ci. Il n'est par contre pas possible de discerner les deux effets dans les cinétiques. Nous considérerons par conséquent un effet unique d'interaction entre excitons, venant diminuer la durée de vie radiative des excitons, qu'ils soient libres ou liés.

Nous fixons la température à 15 K, nous étudions donc uniquement la cinétique de relaxation de l'exciton lié. Nous allons utiliser trois énergies :

- La première énergie sert de référence : excitation par un faisceau UV d'énergie 10 nJ par impulsion, et non focalisé. Nous avons par conséquent une densité d'excitation maximale en surface de  $8,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,
- Nous utilisons ensuite une excitation par un faisceau UV d'énergie 4 nJ par impulsion, et focalisé en une tache de  $150 \mu\text{m}$  de diamètre. La densité d'excitation maximale en surface associée est de  $6,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,
- Nous utilisons enfin une excitation maximale par un faisceau UV d'énergie 400 nJ par impulsion, et focalisé en une tache de même diamètre. La densité d'excitation maximale en surface associée est de  $6,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Il est à noter que cette valeur est extrême, la distance entre les excitations étant inférieure au rayon de l'exciton. Il s'en suit que cette valeur est à considérer avec précaution.

La figure IV.16 présente les résultats obtenus.

Nous avons déjà noté (voir au chapitre III) que quand la fluence d'excitation augmente, la bande d'émission de l'exciton DX s'élargit (essentiellement du côté des

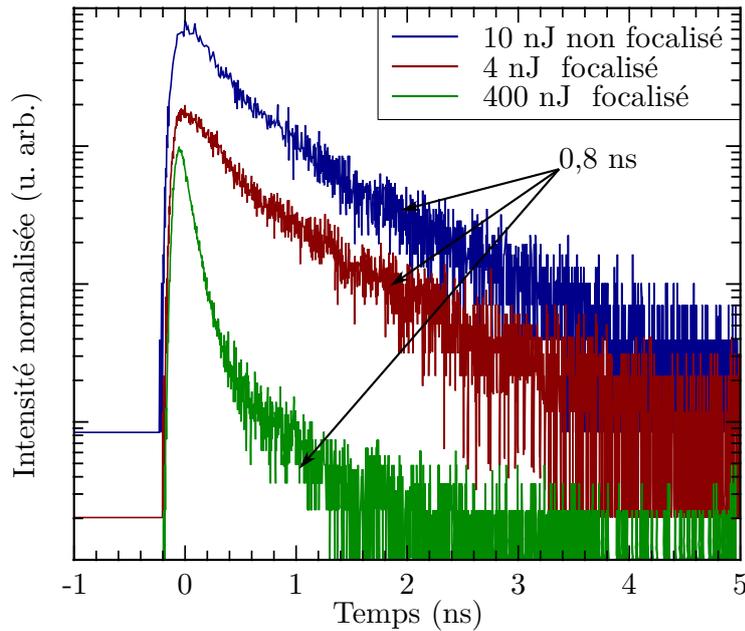


FIGURE IV.16 – Cinétique de luminescence de l'exciton lié pour trois énergies d'excitation croissantes. Dans les trois expériences, pour  $T = 15$  K.

basses énergies).

La courbe bleue correspond au cas vu précédemment, où les excitons sont isolés les uns des autres. Nous avons aux temps longs une correspondance en terme de durée de vie pour les trois mesures, avec une valeur de 0,8 ns. Nous observons une forte accélération de la cinétique de luminescence entre une densité d'excitons de  $6,1 \times 10^{18}$  et de  $6,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cela peut se comprendre par la diminution de la distance moyenne entre excitons, correspondant respectivement à une distance moyenne minimale entre excitons de 5,5 nm et de 1,2 nm. Nous passons d'une densité telle que les excitons sont proches, à une densité telle que les fonctions d'onde excitoniques peuvent se recouvrir (le rayon de Bohr de l'exciton dans ZnO est de l'ordre de 2 nm). Notons que cela suppose que les excitons peuvent se former, ce qui n'est pas garanti de par la déstabilisation provoquée par cette proximité supposée entre les excitations. Néanmoins, il est raisonnable de supposer qu'une telle densité d'excitation déstabilise fortement les excitons ayant réussi à se former, ce qui réduit drastiquement leur durée de vie.

Il est intéressant de noter que les courbes bleue et rouge sont très proches. En effet, pour la courbe rouge, nous devrions commencer à avoir une interaction entre les excitons, et par conséquent une accélération de la cinétique. Le fait que ce ne soit pas le cas semble indiquer que l'interaction exciton-exciton ne peut avoir lieu que pour des distances entre excitons de quelques nanomètres. Néanmoins, il nous manque des mesures à d'autres énergies comprises entre celles que nous avons utilisées pour confirmer ce résultat.

Il est possible de proposer une autre explication à cette accélération de la cinétique de luminescence. Une étude menée par Kaminskii et Pokrovskii [Kaminskii 70], sur le silicium à haute densité d'excitation a suggéré une possibilité de présence de complexes multi-excitons liés à un défaut.

Pour de faibles densités d'excitations, telles celles utilisées dans ce chapitre, un

exciton libre au plus peut se piéger sur un défaut pour donner un exciton lié  $D^0X$ , nous avons ainsi une « réaction » du type :  $FX + D^0 \rightarrow D^0X$ .

Nous avons mesuré (voir section IV.1.2) la durée de vie radiative de cet exciton à 0,8 ns sous excitation UV, avec la présence d'un composante plus rapide aux premiers instants attribuée aux effets de surface. Lorsque la densité d'excitations augmente, il pourrait devenir possible de piéger un deuxième exciton libre sur le défaut, avec formation d'un complexe constitué de deux excitons piégés sur un même défaut, et noté  $D^0X^{(2)}$ , le (2) représentant le nombre d'excitons libres piégés sur le défaut. La réaction se note ainsi :  $FX + D^0X \rightarrow D^0X^{(2)}$ . La figure IV.17 présente une étude de Colley et Lightowers [Colley 87], sur un cristal de silicium dopé au phosphore, dans laquelle certaines émissions sont attribuées à d'éventuels complexes multiexcitoniques.

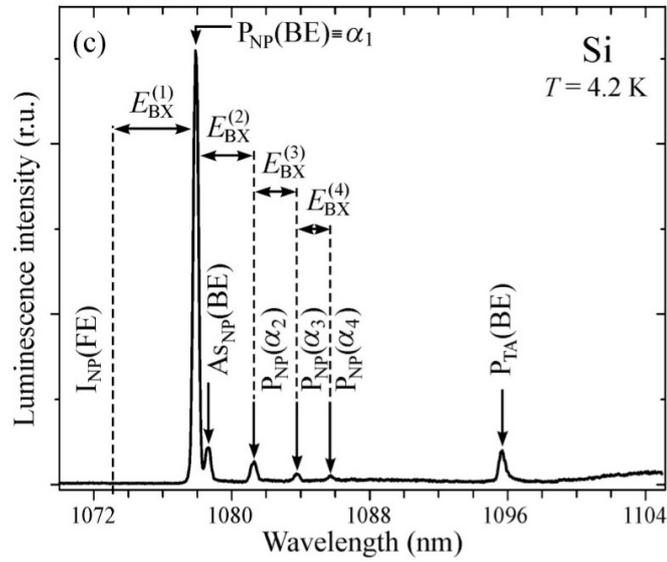


FIGURE IV.17 – Spectre de photoluminescence d'un cristal de Silicium dopé avec du phosphore. D'après l'étude de Colley et Lightowers [Colley 87].

Le pic noté  $P_{NP}(BE)$  correspond à l'exciton lié sur le défaut (l'atome de phosphore). Les lignes notées  $P_{NP}(\alpha_i)$  représentent elles les différentes « couches » du complexe multi-exciton lié. Il est intéressant de noter que ces différentes émissions sont décalées vers le rouge. La différence d'énergie entre les différents pics  $P_{NP}(\alpha_i)$  étant très faible.

Dans notre cas, les émissions de ces différents complexes ne sont pas résolues, et seul un élargissement de la bande associée à  $DX$  pourra être observé, du côté des basses énergies, l'énergie de localisation du  $i$ -ème exciton sur le défaut  $E^{FX-DX^{(i)}}$  décroissant avec  $i$ . Ces états auront donc une sensibilité plus importante à la dissociation par les effets thermiques.

Ces complexes évoluent en formant un mono-exciton piégé  $DX$ . Le temps de déclin radiatif associé à ces complexes est d'autant plus court que l'ordre  $i$  du complexe est élevé ( $\tau_{DX^{(2)}} \lesssim \tau_{DX^{(1)}}$ ), un électron du complexe  $DX^{(2)}$  interagissant alors avec deux trous. Ainsi, la transition radiative  $DX^{(i)} \rightarrow DX^{(i-1)} + h\nu_{i,i-1}$  aura une durée de vie radiative d'autant plus faible que  $i$  augmente. Il n'est pas actuellement possible de prévoir le nombre  $i$  d'excitons susceptibles de se piéger sur le même défaut

donneur neutre.

Remarquons également qu'aux plus fortes densités d'excitation nous observons une diminution de l'émission de l'exciton DX (le « complexe » à un exciton DX<sup>(1)</sup>) sur la figure IV.16, de durée de vie la plus longue (0,8 ns), cette composante devenant de plus en plus faible par rapport à l'amplitude de la composante rapide.

C'est une hypothèse vraisemblable, mais elle nécessite des études supplémentaires, de tels complexes n'ayant pas été théoriquement prévus, ni expérimentalement observés dans ZnO.

#### IV.4.2 Dynamiques ultra rapides résolues par mélange de fréquences

Dans cette section, nous analysons les dynamiques excitoniques dans le cristal et les NP, à l'échelle picoseconde. Pour ces dynamiques, la résolution temporelle instrumentale nécessite d'être inférieure à la picoseconde. Aucune détection électronique ne peut atteindre de telles résolutions, nous avons donc utilisé la technique de mélange de fréquences (voir chapitre II pour le principe général) qui consiste à échantillonner la cinétique par l'impulsion laser femtoseconde. Grâce à cette méthode, nous avons obtenu une résolution temporelle de 420 fs, suffisante pour mesurer les dynamiques à l'échelle picoseconde.

Cette technique, bien qu'attractive et relativement simple dans le principe, présente cependant de multiples difficultés expérimentales, et des limites quant à son utilisation. En effet, l'efficacité globale de la somme de fréquences (dans notre cas) entre le signal de luminescence et l'impulsion laser focalisée sur le cristal de BBO est faible, en général inférieure à  $10^{-3}$ . Si l'intensité du signal de somme est proportionnelle au produit des intensités des deux rayonnements à sommer, il est nécessaire de rester en dessous du seuil de dommage du cristal de BBO, pouvant rapidement être atteint par l'impulsion laser focalisée.

Cette technique n'est alors utilisable que pour de fortes émissions de luminescence, émises par un point source dont la taille doit être la plus petite possible (du fait de la présence d'un système imageur à base de miroirs paraboliques, et de grandissement unitaire). Dans le cas de ZnO, seule l'émission de luminescence associée à l'exciton DX à basse température (la plus intense), excitée par un faisceau focalisé (donc pour de fortes fluences d'excitation), est détectable par cette méthode.

L'importante diminution de l'intensité de luminescence de la bande DX avec la température ne permet plus de détecter la somme de fréquences lorsque la température augmente. Cela limite fortement les conditions expérimentales utilisables, en particulier ici réservées aux fortes densités d'excitation, ce qui correspond à des régimes où des processus de relaxation supplémentaires peuvent perturber et modifier de façon importante les comportements dynamiques des excitons DX et FX.

Il est également possible de détecter un signal de mélange de fréquences dans le cas d'une excitation IR du cristal à basse température. Dans ce cas également la fluence d'excitation nécessaire est très importante, rendant l'interprétation des accélérations des déclins observés très difficile actuellement. Nous nous limiterons ici au cas UV seulement, et plutôt à titre « informatif », les régimes mis en jeu dans ces conditions devenant trop complexes.

Pour les mêmes raisons que précédemment, l'utilisation de cette technique dans le cas des NP est également très limitée (l'intensité de luminescence des NP est

plus faible que celle du cristal dans les mêmes conditions). Nous signalons ici que nous avons également effectué des tentatives de sommation de fréquences avec la luminescence induite par une excitation VUV. Il n'a pas été possible de détecter de signal de somme.

Une autre limitation est liée à la résolution spectrale utilisable. La largeur spectrale du signal de luminescence qui peut être mélangée dépend essentiellement des caractéristiques du cristal de BBO, notamment son épaisseur, mais aussi des angles d'incidence des deux faisceaux (laser et luminescence), définissant une gamme de longueurs d'onde pour lesquelles l'accord de phase est satisfait.

La résolution spectrale du spectromètre d'analyse avec laquelle nous pouvons sélectionner une largeur de bande issue de la somme de fréquences doit être ici de l'ordre de la résolution ultime ( $\approx 2$  meV) afin d'isoler l'émission de l'exciton DX. Pour cela, il est donc nécessaire de travailler avec des fentes de  $10 \mu\text{m}$  ce qui diminue trop fortement l'intensité du signal de somme de fréquences. Dans ces conditions, nous avons donc dû travailler avec des fentes beaucoup plus ouvertes (1 mm), et par conséquent une faible résolution spectrale (20 nm).

Dans nos conditions expérimentales, le temps d'acquisition pour chaque pas de temps (entre 50 et 100 fs) est assez long, au moins de 10 secondes, afin d'obtenir une statistique suffisante. De fait, l'obtention d'un déclin sur une plage temporelle de plusieurs dizaines de picosecondes peut prendre beaucoup de temps (plusieurs heures) et nécessite une stabilité importante de l'ensemble du dispositif expérimental (intensités laser, recouvrement spatial des deux faisceaux focalisés dans le cristal ...), pouvant être difficile à satisfaire.

Pour toutes ces raisons, nous étudions des dynamiques qui seront induites par des faisceaux intenses, notamment pour une excitation à un photon. L'interaction entre les excitations sera par conséquent à prendre en compte. Nous utilisons une énergie par impulsion de  $1 \mu\text{J}$  à 266 nm, ce qui représente une densité d'excitation de  $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  en surface de l'échantillon. Notons encore une fois la valeur extrême de densité d'excitation, pour laquelle l'utilisation du modèle simplifié de création de paires électron-trou n'est sans doute plus valide. La figure IV.18 présente la cinétique obtenue.

Nous observons que le temps de montée de la cinétique est extrêmement court, inférieur à la picoseconde. Le déclin quant à lui est plus lent, mais reste beaucoup plus court que celui mesuré à faible densité d'excitation. L'ajustement nous donne un temps de montée de 620 fs, valeur proche de la résolution de notre système, et un temps de déclin de 88 ps. Ces valeurs très faibles indiquent que les interactions, vraisemblablement multiples, sont présentes, que ce soit avec la surface ou entre les excitons. Comme attendu, les importants effets d'accélération du déclin observés sont difficiles à analyser dans ces conditions, et ces comportements aux grandes densités d'excitation ne font pas l'objet de ce travail. Nous n'irons pas plus avant ici.

Dans le cas des NP, nous avons vu précédemment que la dynamique de relaxation de l'exciton lié est très accélérée, et ce pour des fluences d'excitation modérées. Nous avons attribué cette accélération aux effets de surface, chaque exciton pouvant rapidement migrer vers elle. Nous allons voir maintenant si l'augmentation de la densité d'excitons a une influence sur la relaxation de celui-ci.

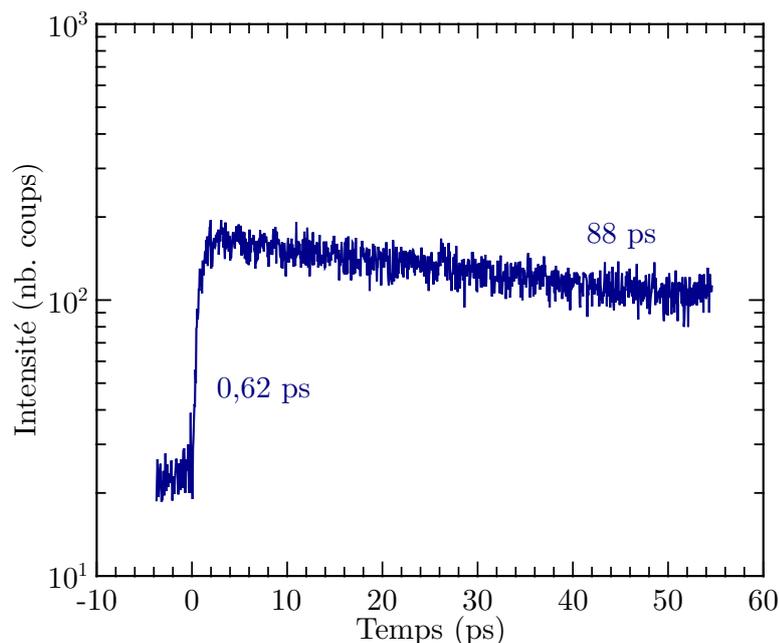


FIGURE IV.18 – Cinétique de luminescence de l'exciton lié mesurée par mélange de fréquences entre la luminescence excitée par des impulsions UV de  $1 \mu\text{J}$  focalisées, et l'impulsion laser à  $800 \text{ nm}$ , pour  $T = 15 \text{ K}$ .

### IV.4.3 Effets de l'augmentation de la densité d'excitation sur la durée de vie de l'exciton lié dans les NP

Nous présentons l'effet de la densité d'excitation dans les NP. Les conditions d'excitation sont les mêmes que pour la partie précédente (section IV.4.1). Nous aurons une compétition entre les effets de surface, l'interaction entre excitons, ainsi que la formation de complexes multi-excitons liés.

La figure IV.19 présente les résultats obtenus.

Deux problèmes apparaissent dans ce cas :

- Lors des mesures à faible densité d'excitation, la cinétique de luminescence est tellement rapide que nous sommes déjà proches des limites de résolution de notre détection conventionnelle. Il est possible que les changements dans la cinétique de luminescence ne nous soient pas accessibles ici,
- Théoriquement, les deux types d'interactions ne sont pas censées suivre exactement le même profil de déclin. La question qui vient naturellement est la possibilité expérimentale de différencier les deux profils si le changement de processus d'interaction dominant a effectivement lieu.

Il semble effectivement que nous avons atteint les limites de résolution de notre détection, car aucun changement de la cinétique n'a réellement lieu alors que nous multiplions théoriquement la densité d'excitation créée par un facteur  $10^4$ . De plus, du fait de cette limitation, il est fort possible que nous ne puissions identifier distinctement si le profil de la cinétique change, trahissant un changement dans l'interaction dominant la relaxation.

Il peut être par conséquent utile de tenter d'analyser à des temps plus courts la cinétique afin de vérifier si elle est encore plus rapide que ce que nous détectons dans ces conditions.

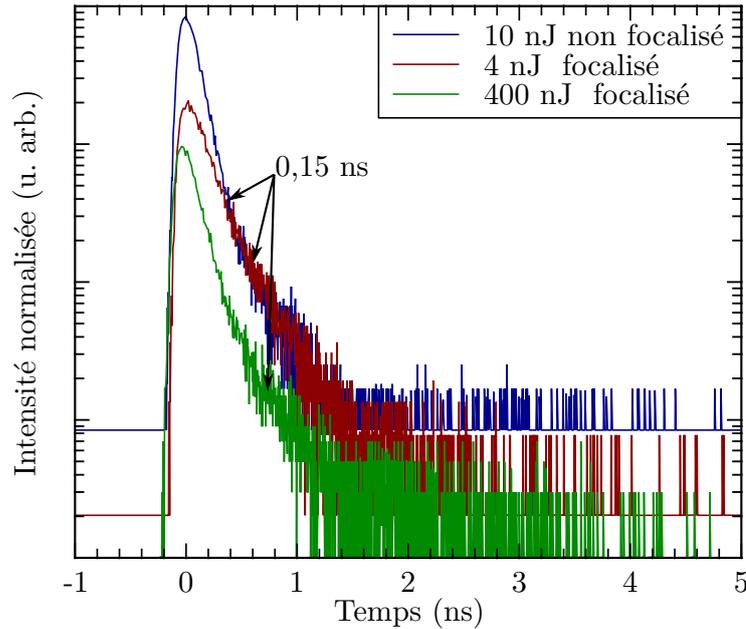


FIGURE IV.19 – Cinétique de luminescence de l'exciton lié pour trois énergies d'excitation croissantes, pour  $T = 15$  K.

#### IV.4.4 Dynamiques ultra rapides de l'exciton lié dans les NP résolues par mélange de fréquences

Nous avons discuté plus haut les limites de cette technique de détection. Néanmoins, nous devrions être en mesure de résoudre les dynamiques de déclin les plus rapides. Nous avons tenté de mesurer le déclin de luminescence pour une fluence la plus basse possible de faisceau UV en optimisant au maximum l'ensemble des paramètres expérimentaux.

Ainsi, la figure IV.20 présente la cinétique obtenue pour une excitation UV de 300 nJ focalisée en une tâche de  $150 \mu\text{m}$  de diamètre. Les temps d'acquisition nécessaires sont très importants (voir dans la section consacrée au cristal), la stabilité nécessaire à l'ensemble du dispositif n'est pas totalement contrôlable durant la durée totale de ces mesures.

Le profil obtenu pour ce déclin présente deux composantes :

- la première correspond à un temps caractéristique de 9 ps,
- la deuxième correspond à une durée de vie de 79 ps.

Il est difficile de discuter de l'origine de ces composantes ici également. Il est possible que d'éventuels complexes multi-excitons liés se forment à ces densités d'excitation, mais il n'est pas possible ici de séparer les contributions de ces émissions, en compétition avec les interactions exciton-surface ainsi que exciton-exciton. Un travail important nécessite d'être fait pour améliorer la stabilité du système de mesure, ainsi que les conditions de focalisation et de transport de la luminescence à l'extérieur de l'enceinte sous vide.

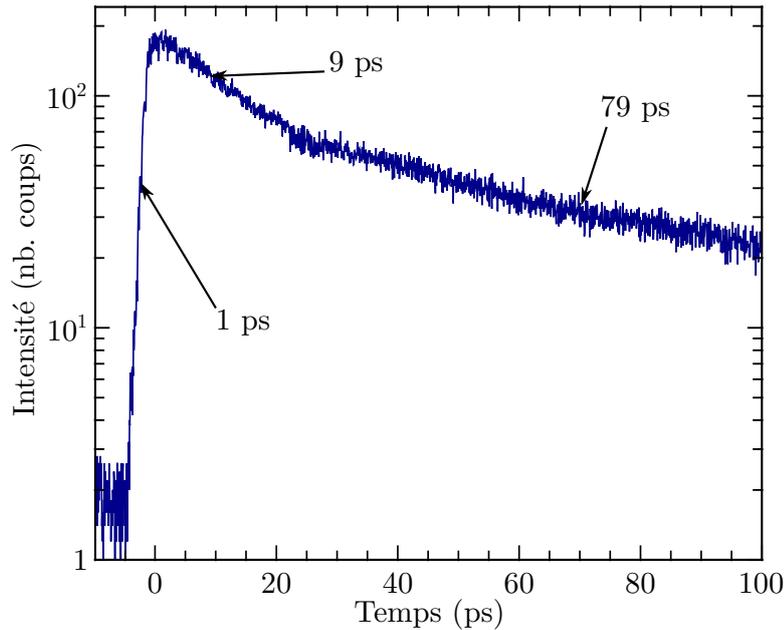


FIGURE IV.20 – Cinétique de luminescence de l'exciton lié sous excitation UV, pour  $T = 15$  K.

## IV.5 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la relaxation des excitons dans l'oxyde de zinc sous forme d'un cristal macroscopique et de NP. La dynamique de relaxation de l'exciton lié dans le cristal est intimement liée à celle de l'exciton libre, du fait du couplage exciton-défaut. De plus, contrairement à beaucoup d'études précédentes, nous avons mesuré une durée de vie de luminescence de l'exciton lié de l'ordre de la nanoseconde.

En accord avec le spectre d'émission à température ambiante, la cinétique de luminescence est plus complexe qu'il n'y paraît, notamment lorsque le régime d'excitation est modifié (de 1 vers 3 photons). Sous excitation à un photon, la présence de la surface se manifeste par l'accélération de la cinétique aux premiers instants de celle-ci. Cette accélération n'est pas présente sous excitation à trois photons. Nous attribuons cela à la différence de profil de densité d'excitation suivant les deux régimes. Sous excitation UV, les effets de surface sont « amplifiés » car la densité d'excitation est maximale en surface, par rapport à la distribution d'excitation IR, plus homogène. Cette différence se retrouve ensuite sur les déclin par l'apparition d'une composante rapide aux temps courts.

Néanmoins, la comparaison directe n'est pas aisément justifiable, en ce sens que les bandes d'émission composant le spectre à température ambiante ne sont pas les mêmes suivant le mode d'excitation (FX étant absent du spectre sous excitation IR).

Les mesures en fonction de la température mettent en évidence que la cinétique de relaxation de l'exciton lié DX n'est pas seulement influencée par les effets thermiques tendant à accélérer la cinétique de luminescence. La comparaison entre la cinétique de luminescence de FX et DX a mis en évidence que la relaxation de l'exciton lié, pour des températures supérieures à 70 K, est pilotée par la relaxation

de l'exciton libre. L'hypothèse retenue pour expliquer ce comportement est que, du fait de l'augmentation de température, le piégeage de l'exciton libre sur le défaut neutre  $D^0$  est compensé par le dépiégeage dû aux effets thermiques, et pour des températures suffisamment grandes, la relaxation de l'exciton lié est « masquée » par le dépiégeage thermique.

Sous excitation UV, contrairement à l'exciton lié seul, la cinétique de luminescence de ses différentes répliques ne présentent pas de composante liée à l'interaction avec la surface. L'hypothèse retenue est que le couplage entre l'exciton lié et le phonon est diminué par l'interaction avec la surface. Il s'en suit que seuls les excitons se trouvant en profondeur dans le cristal sont susceptibles de relaxer avec l'émission couplée d'un photon et d'un phonon. Cette hypothèse trouve un écho favorable dans le spectre d'émission des NP, dépourvu de répliques et dans lesquelles les cinétiques sont fortement accélérées par l'interaction avec la surface.

L'étude de la cinétique de luminescence de l'exciton AX à 100 K, par rapport à celle de FX sous excitation UV, a mis en évidence une modification de la relaxation induite par le piégeage de l'exciton sur le défaut accepteur. Cela différencie les deux excitons piégés (DX et AX) en ce sens que DX et FX possèdent la même cinétique de luminescence à cette température. Il est difficile d'aller plus avant dans l'étude de l'influence du défaut sur lequel se piège l'exciton, les défauts chimiques étant introduits non intentionnellement, et étant pour la plupart non identifiées.

Nous avons comparé la cinétique de luminescence de l'exciton AX pour les deux modes d'excitation. Nous avons observé un ralentissement de la cinétique lors du passage de 1 à 3 photons. Ce ralentissement, allant de pair avec l'absence d'émission de FX sous excitation IR, peut être responsable de la différence de durée de vie de la luminescence entre les deux modes d'excitation, à température ambiante.

Nous avons tenté de simuler la dynamique de relaxation des populations d'excitons libres FX et d'excitons lié DX par un modèle cinétique simplifié. Dans un premier temps, nous avons considéré la formation d'excitons liés DX uniquement par le piégeage d'excitons libres sur les défauts, considérant de fait que toutes les excitations créées par le laser forment des excitons FX et DX. De ce modèle simplifié, nous avons obtenu plusieurs informations :

- Pour de basses densités d'excitation, la dynamique de relaxation de la population d'excitons libres est fortement accélérée, la durée de vie obtenue étant plus faible que celle de la population DX. La population DX décroît avec sa durée de vie intrinsèque. Pour ces densités d'excitation, le paramètre d'interaction  $q$  fixe le rapport des populations DX/FX, intégrés temporellement,
- Pour de fortes densités d'excitation, les cinétiques de déclin des populations ralentissent, avec l'apparition d'un plateau dans la cinétique de la population DX. De plus, la population d'excitons libres devient plus grande que la population DX.

La prise en compte d'un schéma cinétique plus complet, prenant en compte la formation des porteurs de charges, soit par excitation UV directe d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, soit par excitation multiphotonique séquentielle à partir d'un défaut profond dans le gap, augmente grandement la difficulté de l'interprétation des résultats obtenus lors des simulations. Les premières tentatives de résolution numérique effectuées avec un jeu de paramètres fixés arbitrairement conduisent à une évolution du nombre total d'excitons FX et DX en fonction de la densité d'excitation dont le comportement semble changer suivant le

mode d'excitation UV ou IR.

Dans les NP, il est difficile d'obtenir des informations sur la dynamique de relaxation intrinsèque de l'exciton, car celui-ci est constamment en interaction avec les états de surface. Les cinétiques résultantes sont très rapides, comparées avec celles obtenues dans le cristal.

Nous avons enfin étudié succinctement les effets d'intensité sur la cinétique de relaxation de l'exciton lié. Lorsque la densité d'excitations augmente, la durée de vie de la luminescence est réduite. À forte densité d'excitation, nous obtenons ainsi des durées de vie comparables à celle donnée dans des études antérieures. Nous expliquons ce fait par la compétition entre :

- d'une part la possibilité qu'ont les excitons d'interagir entre eux lorsqu'ils sont suffisamment proches les uns des autres,
- d'autre part la possibilité pour un défaut de piéger plus d'un exciton libre, formant ainsi des complexes multi-excitons liés  $D^0X^{(i)}$ .

Ces deux phénomènes ont pour conséquence une accélération de la cinétique de luminescence. Il est par conséquent impossible de déterminer lequel de ces effets est responsable de l'accélération des cinétiques observées ici. Nous avons utilisé la détection par mélange de fréquences afin d'observer les premiers instants de la cinétique, inaccessibles avec notre système de détection habituel. Malheureusement, les conditions expérimentales ont un impact encore plus important, du fait du principe de détection. Nous sommes capables de mesurer des durées de vies de l'ordre de quelques picosecondes, sans pouvoir conclure sur les dynamiques observées à ces densités d'excitation importantes.

Jusqu'à maintenant, les énergies de photon excitateurs utilisées sont relativement faibles (quelques eV). Le régime d'excitation a une influence certaine sur la relaxation des excitons, que ce soit par le profil de densité d'excitons initial, ou par les possibilités de relaxation, notamment pour l'exciton libre, non détecté sous excitation à 3 photons IR. Avec des énergies de photon plus importantes, des processus de relaxation supplémentaires sont susceptibles d'apparaître. La dynamique de relaxation de l'électron dans la bande de conduction, dont les temps caractéristiques sont femtosecondes, nous sont inaccessibles. Par contre, le profil de densité d'excitation peut être modifié en fonction de l'énergie du photon exciteur. Dans certains cas, cela peut avoir un effet sur la relaxation de l'exciton.

---

## CHAPITRE V

---

# LUMINESCENCE EXCITONIQUE EXCITÉE PAR DES PHOTONS DE GRANDE ÉNERGIE (VUV ET X) - DES SIMILITUDES INATTENDUES AVEC L'EXCITATION IR ET UV

---

Dans les chapitres III et IV, nous avons étudié les caractéristiques de l'émission excitonique de l'oxyde de zinc, lorsque l'échantillon est excité par un faisceau de photons possédant une énergie de quelques eV. Dans ce cas, les excitations sont formées d'électrons excités dans une zone proche du bas de la bande de conduction, et de trous dans le haut de la bande de valence.

Dans le cas où les photons excitateurs possèdent une énergie plus grande, de plusieurs dizaines ou centaines d'eV, il devient possible d'exciter les électrons se trouvant dans des bandes plus profondes et/ou les électrons excités dans la bande de conduction auront une énergie cinétique suffisante pour permettre l'ouverture de canaux de relaxation supplémentaires (voir chapitre I, dernière partie). L'existence de ces canaux peut entraîner une modification profonde de la dynamique de luminescence des excitons, par l'apparition de composantes supplémentaires.

À notre connaissance, il n'existe qu'une seule publication concernant la luminescence de ZnO excitée dans le domaine VUV à 90 nm ( $\approx 14$  eV) [Tainoff 09] à l'aide de rayonnement synchrotron et aucune par une excitation dans le domaine X autour de 1 keV. Nous avons donc également réalisé une série d'expériences plutôt exploratoires avec un faisceau VUV et de rayons X avec une énergie de photon respectivement 20-50 eV et de l'ordre de 1 keV. Plus précisément, outre l'observation dans ces conditions de la dynamique de relaxation des excitons DX et FX en fonction de la température, nous avons voulu tester également l'influence éventuelle de la présence d'un niveau de cœur dans ce domaine d'énergie.

Nous analyserons dans ce chapitre les différents résultats obtenus sur le cristal commercial, ainsi que sur les nano-particules synthétisées par la technique LECBD. Les expériences utilisant un faisceau de photons VUV (photons d'énergie de 20 à 50 eV dans notre cas) obtenu par génération d'harmoniques d'ordre élevé ont été menées au CELIA. Les expériences dans ces gammes d'énergie VUV permettent d'étudier la relaxation d'excitations formées en majorité à proximité de la surface (2/3 des excitations sont formées dans les 20 premiers nanomètres sous la surface). De plus, le

libre parcours moyen des électrons ayant une énergie cinétique de quelques dizaines d'eV n'est pas simple à estimer mais peut être très court, de quelques dizaines à quelques nanomètres [Ritchie 75]. Cela a pour conséquence la possible formation d'excitations secondaires très rapprochées. L'interaction entre excitations pourra donc devenir probable. Pour être observable, cet effet nécessite malgré tout des densités d'excitation (un flux de photons VUV) suffisamment élevées. Il est par conséquent possible que la signature de l'interaction entre excitations ne soit pas directement détectable, et soit mélangée avec les effets d'interaction avec les états proches de la surface.

Les expériences utilisant un faisceau de rayons X ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne Métrologie. La bande de cœur à considérer dans ce cas est associée aux états 2p du zinc, situées à 1022-1044 eV (données obtenues sur le site du *Center for X-Rays Optics*). Nous avons utilisé deux énergies d'excitation, l'une en dessous de ce seuil, à 950 eV, et l'autre au dessus, à 1100 eV. Pour ces énergies de photon, la profondeur de pénétration est plus grande que dans le cas VUV, de la centaine de nanomètres au micron selon que l'on se situe en dessous ou au dessus du seuil d'absorption des états 2p du zinc. Dans ce cas, les excitations seront en moyenne créées plus en profondeur dans le solide. Le libre parcours moyen des électrons possédant une énergie cinétique de l'ordre de 1 keV est en général assez faible, de l'ordre du nanomètre [Ritchie 75], les pertes d'énergie par collisions inélastiques avec les électrons de la bande de valence étant très probables. Cependant, la présence d'une bande de cœur induit la possibilité supplémentaire d'absorption du photon incident avec formation d'un trou profond. La relaxation de ce trou est en général caractérisé par une dynamique très rapide (pas seulement par effet Auger) pouvant aboutir à la création de zones nanométriques contenant plusieurs trous relaxés (et électrons), possédant donc une forte densité locale d'excitations électroniques, avec pour conséquence des effets de « quenching » de la luminescence et des accélérations des déclins associés [Belsky 95, Belsky 96].

Le chapitre se décompose de la manière suivante. La première partie est consacrée aux spectres d'émission excités soit par des photons VUV, soit par des photons X. Les deux gammes d'énergie d'excitation seront vues séparément, avec une comparaison entre excitation du cristal macroscopique et les NP synthétisées par la technique LECBD. La deuxième partie du chapitre sera consacrée aux cinétiques de luminescence.

## V.1 Les états de cœur dans l'oxyde de zinc

Proche du niveau de Fermi, les bandes d'états électroniques sont un mélange des différents états atomiques de chaque constituant du cristal, de manière analogue aux orbitales moléculaires d'une molécule composées des orbitales atomiques de valence des constituants atomiques de l'édifice. Pour les bandes de cœur en revanche, l'électron est fortement attiré par le noyau atomique, et les bandes de cœur associées conservent essentiellement le caractère atomique de l'état de départ. La proximité des différents voisins a pour effet un léger élargissement en énergie des bandes par rapport au cas états atomiques de départ. Toutefois, cet élargissement reste faible par rapport à la position en énergie de la bande.

Il est par conséquent possible d'estimer rapidement la position en énergie des différentes bandes de cœur d'un cristal en utilisant les données tabulées sur les états

atomiques des constituants du cristal. Dans le cas de ZnO, nous allons regarder préférentiellement les états 2p du zinc dont l'énergie de liaison est tabulée à 1033 eV<sup>1</sup>.

Nous allons étudier dans cette partie le spectre d'émission du cristal et des NP lorsque l'échantillon est excité par des photons de grande énergie. Nous séparons le cas où l'énergie de photon est de quelques dizaines d'eV du cas où le photon possède une énergie proche du keV. Nous comparerons les résultats obtenus à ceux présents dans le chapitre III.

## V.2 Luminescence excitée par des photons de 20 à 50 eV

Les photons sont obtenus ici par génération d'harmoniques d'ordre élevé dans un gaz. Le processus de génération est décrit plus en détail dans le chapitre II. Du fait du rendement de la source de photons par génération d'harmoniques, chaque impulsion XUV est formée de  $10^5$  à  $10^6$  photons en moyenne<sup>2</sup>. Nous sommes dans le cas où les excitations créées par deux photons différents sont complètement isolées. Avec des énergies de photon de l'ordre de 30 eV, l'absorption du faisceau par le cristal est plus forte que sous excitation avec des photons de 4,66 eV (266 nm). En effet, la longueur d'atténuation du rayonnement à  $1/e$  est<sup>3</sup> de 12,4 nm pour des photons de 30 eV. Le coefficient d'absorption associé est de  $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . La surface de l'échantillon joue par conséquent un rôle crucial dans la relaxation des excitations créées par le faisceau VUV.

Dans le cas général, du fait de l'énergie des photons utilisés, plusieurs cas peuvent apparaître :

- l'électron ayant absorbé le photon occupait un état proche du haut de la bande de valence. Cet électron possédera par conséquent une énergie cinétique assez importante,
- l'électron excité provient d'un état dans une bande plus profonde en énergie. Dans ce cas, ce n'est pas l'électron mais le trou qui possède une énergie assez importante.

Dans les deux cas, les excitations primaires peuvent éventuellement donner naissance à plusieurs excitations secondaires (voir chapitre I). Cette multiplication d'excitations peut entraîner l'apparition de zones « chaudes » où les excitations peuvent interagir. Il y aura par conséquent compétition entre les effets de surface, et l'interaction entre les excitations secondaires au niveau de ces zones chaudes. Néanmoins, cela ne pourra être visible sur les cinétiques que si le nombre de photons excitateurs est suffisamment grand. Dans le cas contraire, ce phénomène est complètement masqué par les autres interactions que subissent les excitations.

Nous ferons dans un premier temps l'étude du spectre d'émission du cristal, pour lequel le profil d'excitation a une influence sur les spectres obtenus. Nous analyserons ensuite les résultats obtenus sur les NP.

---

1. Cette valeur correspond à la moyenne des deux « états »  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$ , renseigné dans le X-Ray data booklet, ou sur le site du Center for X-Ray Optics

2. À titre de comparaison, une impulsion UV de 10 nJ contient environ  $10^{10}$  photons.

3. Valeur obtenue sur le site du CXRO.

### V.2.1 Spectre d'émission du cristal

Contrairement aux résultats du chapitre III, nous n'avons pas obtenu de luminescence lorsque le cristal est à température ambiante. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- L'électron excité par un photon de quelques dizaines d'eV peut s'échapper du cristal avant de recombiner avec le trou. Le rendement de photoémission est dans le cas général de l'ordre de 10%, ces électrons sont perdus pour l'émission de photons de luminescence ;
- La densité d'excitations secondaires produite par le photo-électron est localement grande. L'interaction entre excitations diminue le nombre de photons de luminescence pouvant être émis ;
- L'extinction de la luminescence par les états de la surface et des premières couches du cristal est très important, diminuant d'autant l'intensité de luminescence pouvant être détectée ;
- Le flux de photons VUV est très faible par rapport au flux de photons utilisées dans les expériences précédentes (de l'ordre de  $10^6$  photons par impulsion). De fait, nous partons dès le départ avec un signal de luminescence plus faible que sous excitation UV ou IR.

Les trois derniers points semblent les plus à même de justifier la quasi-absence la plus raisonnable. En effet, la première ne peut justifier à elle seule un rendement de luminescence aussi faible. Concernant le deuxième point, en se basant sur les résultats obtenus dans le chapitre précédent pour de grandes densités d'excitation, l'interaction entre excitations ne semble devenir efficace que pour des distances entre excitons assez courtes. Le libre parcours moyen d'électrons de 30 eV est de quelques nanomètres à dizaines de nanomètres. Ainsi, il est possible de former des zones localement assez denses pour avoir interaction entre les excitons. Du fait d'un coefficient d'absorption plus élevé que pour une excitation UV, les excitations sont formées en moyenne plus proches de la surface. Ainsi, les effets de surface sont plus forts sous excitation VUV que sous excitation UV. Ces deux effets sont impossibles à séparer ici. Au final, le manque de signal sur le détecteur semble provenir de l'addition entre des effets de surface et d'interaction entre excitations diminuant fortement le nombre d'émetteurs, et une densité d'excitation initiale beaucoup plus faible que pour les expériences avec le faisceau UV. Nous allons par conséquent directement étudier le spectre d'émission à basse température. La figure V.1 présente le spectre obtenu lorsque le cristal est irradié par un faisceau dont l'énergie des photons est de 35,5 eV (l'harmonique 23 du champ laser à 800 nm (1,55 eV)).

Nous observons que le signal de luminescence obtenu est très faible. En effet, l'acquisition est faite en mettant le gain de la caméra au maximum et pour un temps d'accumulation plus long que pour les acquisitions effectuées sous excitation UV ou IR. Ici encore, le faible nombre de photons excitateurs est une limite forte à l'observation des spectres de luminescence.

Le spectre mesuré indique qu'à part la bande DX située à 3,366 eV, d'une largeur à mi-hauteur 2,8 meV, proche de la limite de résolution (1,8 meV), l'émission de l'exciton libre, normalement située vers 3,376 eV n'est pas détectée. Les autres émissions aux énergies plus faibles semblent également assez considérablement atténuées voire absentes. Seule l'émission TES à 3,33 eV se détache du fond assez bruité du spectre. Nous pouvons aussi noter que le rapport d'intensité des bandes DX et TES est ici environ 40 % inférieur à celui dans le cas d'une excitation UV (voir

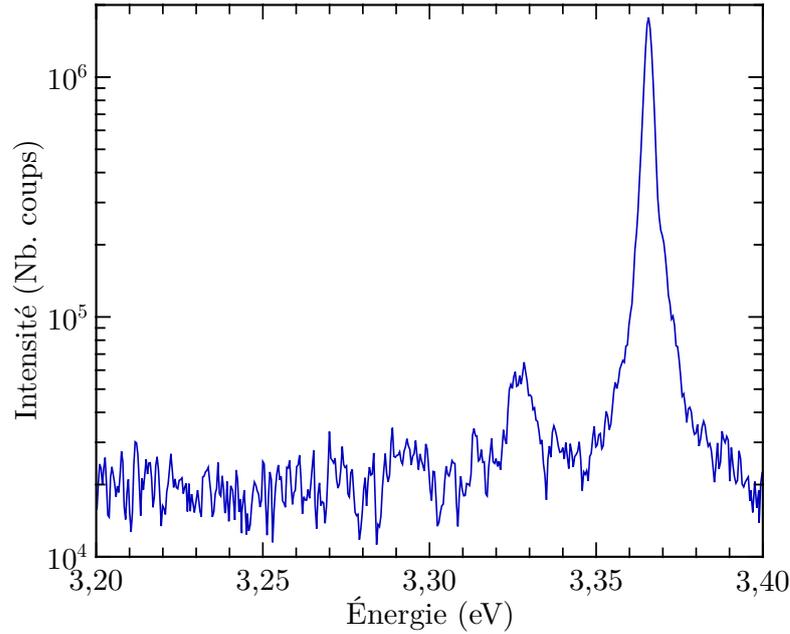


FIGURE V.1 – Spectre d’émission excitonique du cristal excité par des photons d’énergie égale à 35,6 eV, pour  $T = 15$  K.

chapitre III).

Ces premiers résultats peuvent être comparés à celles obtenues par Tainoff et al. [Tainoff 09] pour une excitation d’un cristal de ZnO à 90 nm ( $\approx 14$  eV) à 10 K. Dans ce cas, le spectre d’émission présente la bande DX, aucune émission FX n’est détectée. Aucune autre émission n’est visible. Il est étonnant que dans ce dernier cas, l’émission TES soit absente car elle est associée à l’exciton DX comme une des voies de désexcitation radiative de cet exciton lié. Par contre, la présence de la bande A, que nous avons attribué dans le chapitre III à une recombinaison de l’exciton lié à un défaut accepteur n’est pas confirmée par nos mesures.

Nous rappelons ici que sous excitation UV à 15 K (voir chapitre III, section III.1.2), cette bande AX est détectée, mais est moins intense que l’émission TES (d’un facteur 4 environ), sous la forme d’un épaulement de la bande TES du côté basse énergie. Il est alors possible que dans notre cas elle ne ressorte pas suffisamment du bruit, ce qui de toute façon place son intensité à un niveau environ 16 fois inférieur à celui donné par Tainoff et al. Nous pouvons rapprocher également nos résultats à ceux obtenus pour les NP sous excitation UV (voir figure III.10), pour lesquelles les répliques phononiques sont également absentes.

Dans ce cas VUV à 35,6 eV, l’électron primaire peut exciter plusieurs paires électron-trou secondaires pouvant posséder elles-même un excès d’énergie cinétique. Les électrons et les trous peuvent alors éventuellement s’éloigner mutuellement. Dans ces conditions, les électrons et les trous peuvent alors être capturés séparément, de façon semblable à cas IR évoqué dans le chapitre III. Dans ce cas, l’éloignement de l’électron et du trou mène à la formation préférentielle des excitons liés, la formation d’excitons libres étant défavorisée. Néanmoins, nous ignorons la valeur d’énergie cinétique moyenne des excitations secondaires, par rapport à celle des excitations induites par le faisceau à 266 nm (de l’ordre de 1 eV), nous empêchant d’aller plus avant dans la discussion.

Toutefois, le comportement des excitations créées par des photons se rapproche aussi de celui en environnement réduit (les NP). Nous pouvons ainsi évoquer aussi le rôle sûrement important de la surface et des couches superficielles dans ce cas. Pour des longueurs de pénétration du rayonnement VUV de l'ordre de 20 nm, à comparer aux dimensions des NP utilisées ( $40 \times 6 \times 6$  nm), une fraction importante des paires électron-trou puis des excitons FX peut subir des pertes non-radiatives. La stabilité de l'exciton DX dans cet environnement s'en trouve également très affectée.

Rappelons qu'à basse température, l'exciton libre lors de son mouvement (diffusion) peut être capturé par un défaut  $D^0$  pour former l'exciton lié DX. Ce dernier est parfaitement immobile sur le site initial du défaut. Il est très probable que, dans cette zone proche de la surface, l'exciton libre subisse avant l'éventuel piégeage des désexcitations non radiatives. De même, la stabilité de l'exciton DX dans ces zones perturbées est sûrement fortement réduite pour les mêmes raisons.

Nous pouvons également souligner à nouveau ici le fait que pour une concentration homogène de  $D^0$  de l'ordre du ppm, la distance moyenne entre deux défauts est de l'ordre de 30 nm, à comparer avec la profondeur de pénétration du rayonnement VUV de 20 nm. Dans cette zone proche de la surface, les processus de désexcitation non radiative des excitons FX sont vraisemblablement plus probables que la capture par  $D^0$ . Une autre question peut concerner la concentration de défauts  $D^0$  à la surface et dans les couches superficielles : Est-elle identique dans ces zones à celle dans le volume du cristal ? Nous n'avons pas d'élément de réponse à ce sujet.

Nous avons à notre disposition une source de photons accordable dans le domaine 20-50 eV. La section suivante traite de l'influence de l'énergie du photon VUV sur le spectre de luminescence.

### **i) Influence de l'énergie du photon incident sur le spectre de luminescence du cristal**

Nous étudions maintenant l'influence de l'énergie des photons incidents sur le spectre de luminescence. La figure V.2 présente les spectres de luminescence obtenus dans les mêmes conditions, mais pour différentes énergies de photon qui sont :

- l'harmonique 17 du champ laser, pour une énergie de photon de 26,3 eV,
- l'harmonique 23, pour une énergie de photon de 35,6 eV,
- l'harmonique 29, pour une énergie de photon de 44,9 eV.

Les spectres ne sont pas normalisés au flux incident. Le spectre d'émission possède la même allure dans les trois cas. Il semblerait donc que l'énergie du photon exciteur ne joue pas un rôle prépondérant dans cette gamme d'énergie sur l'allure du spectre.

Les mesures avec des photons exciteurs de quelques eV (chapitre III) ont montré que la température joue un rôle important dans l'allure du spectre d'émission du cristal. Nous allons maintenant étudier l'effet de la température sur le spectre d'émission du cristal pour des photons exciteurs dans la gamme VUV-XUV.

### **ii) Influence de la température sur le spectre d'émission du cristal**

L'énergie de photon est fixée à 35,6 eV. La figure V.3 présente les résultats obtenus pour des températures allant de 10 à 50 K. Il nous est impossible de mesurer le spectre de luminescence à une température supérieure à 50 K, le signal devenant trop faible.

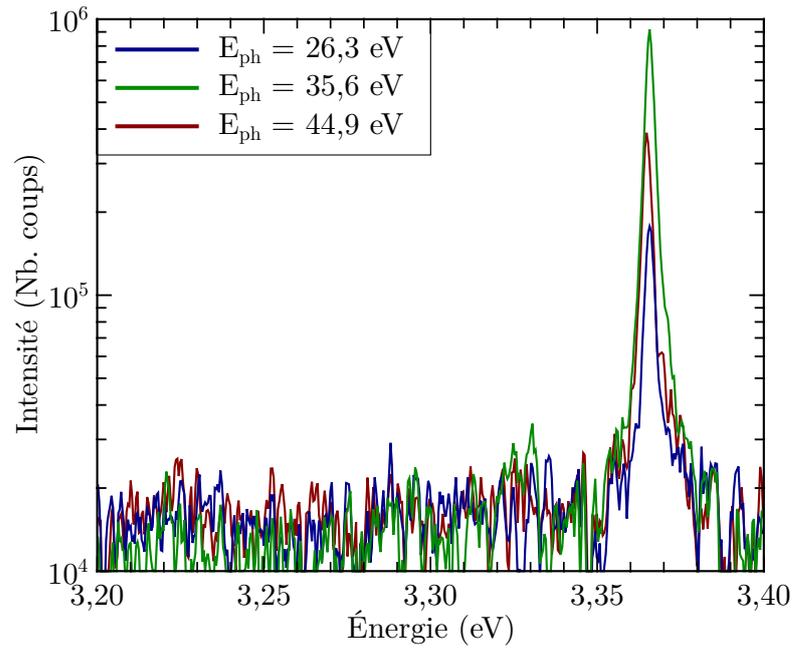


FIGURE V.2 – Spectre d’émission excitonique du cristal excité par différentes énergies de photon, pour  $T = 15$  K. Il est nécessaire de prendre en compte la différence de flux suivant les harmoniques. L’harmonique 23 ( $E_{ph} = 35,6$  eV) est la plus intense, tandis que l’harmonique 17 ( $E_{ph} = 26,3$  eV) est la moins intense.

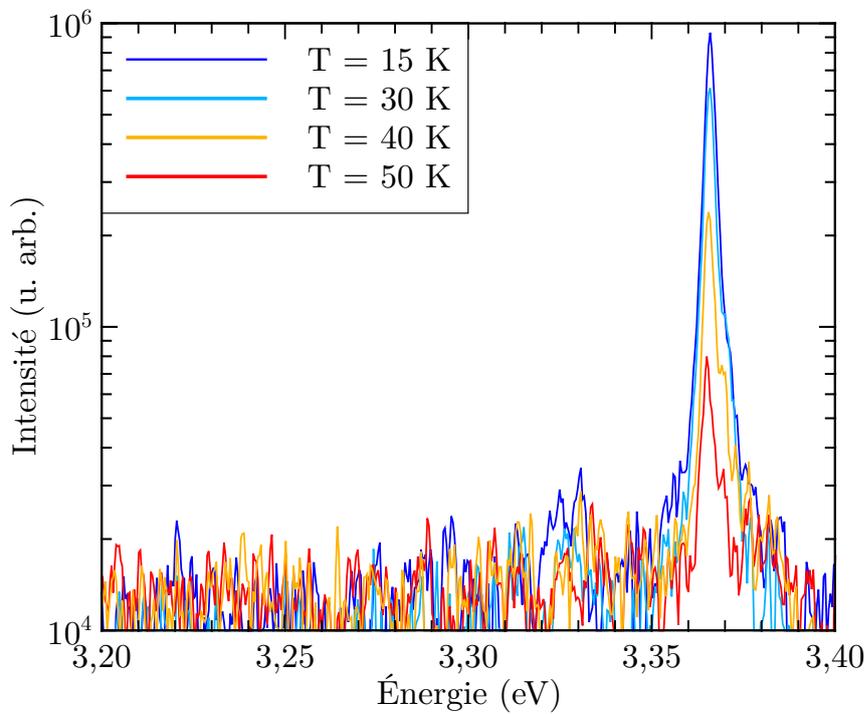


FIGURE V.3 – Spectres d’émission du cristal excité par des photons d’énergie 35,6 eV, pour différentes températures d’échantillon. Pour  $T > 50$  K, le signal de luminescence est trop faible pour être mesuré avec la caméra.

Nous observons que l'intensité du pic de luminescence associé à l'émission DX à 3,366 eV diminue rapidement avec l'augmentation de température. Par comparaison, le rapport des émissions de DX entre 15 K et 50 K est ici de 12. Pour la même gamme de températures, ce rapport est de 4 sous excitation UV (voir section III.2.1 du chapitre III). Aucune émission supplémentaire n'apparaît lorsque la température augmente, contrairement au cas sous excitation à 266 nm. Sous excitation UV, les émissions apparaissant à température intermédiaire sont dues au piégeage des excitations sur des défauts accepteurs, en particulier la bande AX à 3,31 eV. Sous excitation VUV-XUV, le faible nombre de photons excitateurs peut être ici rédhibitoire dans le but de mesurer ces émissions, celles-ci étant plus faibles que l'émission DX. En effet, à 50 K, le rapport d'intensité entre la bande DX et la bande AX dans le cas UV (voir chapitre III, section III.2.1) est de l'ordre de 11, ce qui rend ici son éventuelle détection impossible.

De toutes les mesures effectuées sur le cristal par le faisceau VUV, il apparaît clairement que les effets d'interaction, que ce soit avec les états proches de la surface ou entre les excitations secondaires, couplé au faible flux de photons VUV, sont des limites fortes à l'observation des pics secondaires dans le spectre. En effet, si la différence d'intensité de luminescence des pics secondaires par rapport au pic le plus intense est trop élevée, la probabilité que le signal soit noyé dans le bruit est grande.

Nous avons comparé dans cette section le spectre d'émission du cristal excité par le faisceau VUV aux cas où le faisceau excitateur avait une énergie de photon plus faible. Nous allons maintenant effectuer les mêmes mesures avec les NP, que nous comparerons au cas du cristal.

## V.2.2 Spectre d'émission des NP

À température ambiante, comme pour le cristal, nous n'avons pas pu mesurer la luminescence des NP excitées par le faisceau VUV, le signal étant trop faible. Ce n'est pas étonnant, car la quantité de matière émettrice est très petite dans ce cas. Comme pour le cristal, nous allons directement mesurer la luminescence à basse température associée à l'exciton lié. La figure V.4 présente les résultats obtenus.

Nous observons, comme pour le cristal, un seul pic de luminescence, situé à 3,368 eV. Du fait de sa position, cette émission peut être associée à l'émission de l'exciton lié DX. Aucune autre émission n'est détectée, le signal de luminescence est de toute façon trop faible. Seule l'émission TES, située environ à 3,34 eV, peut être devinée, bien que très faible. Ceci est toutefois en accord avec l'étude de Tainoff et al. [Tainoff 09], qui ne détectent pas d'émissions autres que celle de DX dans le cas de NP plus petites.

Cela était déjà le cas lorsque l'énergie des photons excitateurs était de 4,66 eV (voir chapitre III). L'hypothèse retenue était que, du fait du volume faible des NP (de l'ordre de  $10^{-17}$  cm<sup>3</sup>), le couplage entre l'exciton et les phonons du réseau était fortement diminué du fait de l'influence de la surface. Avec l'utilisation de photons VUV, nous avons vu plus haut que la longueur d'atténuation est de l'ordre de 20 nm. L'hypothèse que nous pouvons retenir est que pour des NP de 40 nm de longueur, l'excitation par le faisceau VUV est alors peu sensible à la taille du système. Une autre conséquence à l'utilisation de photons VUV est que l'électron promu dans la bande de conduction possède en général une énergie cinétique plus élevée que dans le cas où les photons excitateurs possèdent une énergie de quelques eV. Une

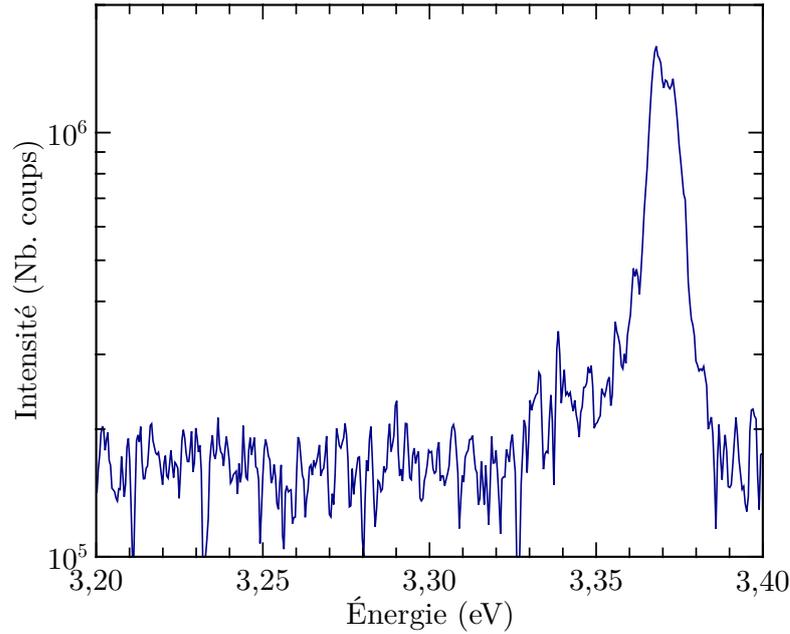


FIGURE V.4 – Spectre d’émission des NP excitées par un faisceau d’énergie de photon 35,6 eV, pour  $T = 15$  K.

part plus grande des ces électrons peut ainsi s’échapper de la NP, ce qui diminue le rendement global de luminescence, et ce possiblement plus dans le cas des NP de par la proximité de la surface.

Contrairement au cas du cristal, nous observons que le pic de luminescence semble formé de deux pics, séparés de 5 meV. Cette valeur est trop faible pour être associée à l’émission de l’exciton libre. Un écart d’énergie de ce type peut provenir de plusieurs émissions, comme celle d’un exciton lié à un défaut ionisé (noté  $D^+X$ ). Néanmoins, du fait de la faible intensité du signal, il est difficile d’être catégorique à ce sujet. La largeur à mi-hauteur du pic DX est de 9 meV, soit trois fois plus large que pour le cristal. Nous obtenons un facteur d’élargissement du pic DX analogue à celui obtenu dans le chapitre III, avec des énergies de photons de 1,55 et 4,66 eV.

Nous avons observé que dans le cas des NP, le spectre d’émission excité par le faisceau VUV se rapproche de celui obtenu dans le cristal. Les variations du spectre d’émission du cristal en fonction de la température nous avait donné une piste sur les possibles causes à priori responsables de l’allure du spectre. Nous allons effectuer la même étude pour les NP, dans le but d’observer si la taille réduite des NP a une influence sur l’évolution du spectre de luminescence en fonction de la température.

### i) Influence de la température sur le spectre d’émission des NP

Nous effectuons ici l’étude de l’influence de la température sur le spectre d’émission des NP, excitées par le faisceau VUV ( $E_{ph} = 35,6$  eV). La figure V.5 présente les résultats obtenus.

Dans ce cas, le signal de luminescence décroît très fortement avec la température, mais moins fortement que dans le cas du cristal. En effet, ici le rapport d’intensité du pic DX entre 10 et 50 K est de l’ordre de 2-3, alors qu’il est de 12 dans le cas du cristal. Il est à noter que la structure décalée de 5 meV par rapport au maximum

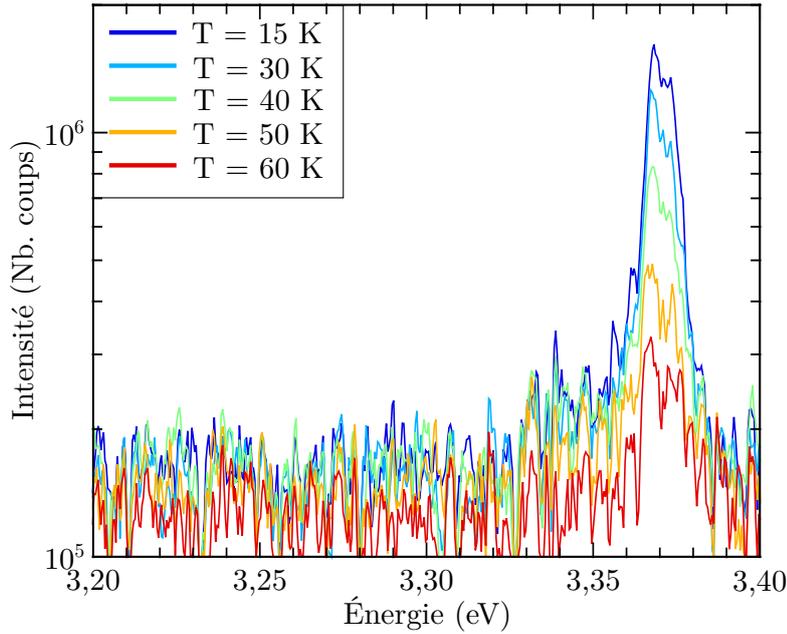


FIGURE V.5 – Influence de la température sur le spectre d'émission des NP. Toutes les acquisitions sont effectuées en excitant les NP avec un faisceau d'énergie de photon de 35,6 eV

du pic DX est présente dans toutes les acquisitions. Il semblerait que cette structure soit réelle, bien que son origine reste difficile à déterminer, du fait du grand nombre de possibilités, et de la relative pauvreté du spectre.

De manière analogue au cas du cristal, aucune émission associée à l'exciton lié AX n'est détectée lorsque la température de l'échantillon augmente. De plus, la largeur de cette bande DX semble rester constante avec la température. Dans le cas des NP, les effets de surface semblent logiquement plus forts que dans le cristal (voir chapitre III, section III.3). Néanmoins, nous observons que la luminescence disparaît complètement dans les NP à la même température que dans le cristal. Ce fait ne s'explique pas seulement par la différence de densité d'excitation, car elle reste fixe lors de l'augmentation de température.

Les spectres d'émission excités par des photons VUV sont modifiés par rapport au spectre excité par des photons UV d'énergie 4,66 eV. L'interaction avec la surface semble prépondérante à cause de la longueur de pénétration des photons VUV. En effet, nous observons sur ces spectres une diminution de l'émission des répliques phononiques de DX telle que nous ne pouvons les détecter, et ce de manière analogue au cas des NP sous excitation UV pour lesquelles les effets de surface sont primordiaux. D'autre part, la densité d'excitations créées par la relaxation de l'électron chaud pourrait éventuellement entraîner une interaction entre les excitations.

### V.3 Luminescence excitonique induite par un faisceau de photons autour de 1 keV

Dans cette partie nous présentons le spectre de luminescence excitonique lorsque l'échantillon est excité par des photons dont l'énergie est aux alentours de 1 keV. Pour cela, nous avons utilisé l'installation à rayonnement synchrotron SOLEIL, et plus précisément la ligne Métrologie. Une description plus détaillée du synchrotron ainsi que de la ligne de lumière a été faite au chapitre II.

Nous ferons dans un premier temps l'étude de l'allure du spectre de luminescence du cristal, pour deux énergies de photons autour du seuil d'absorption des états 2p du zinc (voir la section V.1). Pour chaque énergie d'excitation nous étudierons l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la température. Enfin, nous observerons l'impact de la taille du système par la mesure des spectres de luminescence des NP dans les mêmes conditions.

#### V.3.1 Spectre de luminescence du cristal excité par les photons X

Dans le cas des expériences menées à SOLEIL, le but est d'étudier l'influence de la présence d'une bande de cœur (la bande 2p du zinc) sur la luminescence excitonique. Pour des raisons d'ordre non intentionnelles mais d'aspect organisationnelles, le spectromètre utilisé pour les acquisitions à SOLEIL possède une résolution bien moindre, mesurée à 60 meV.

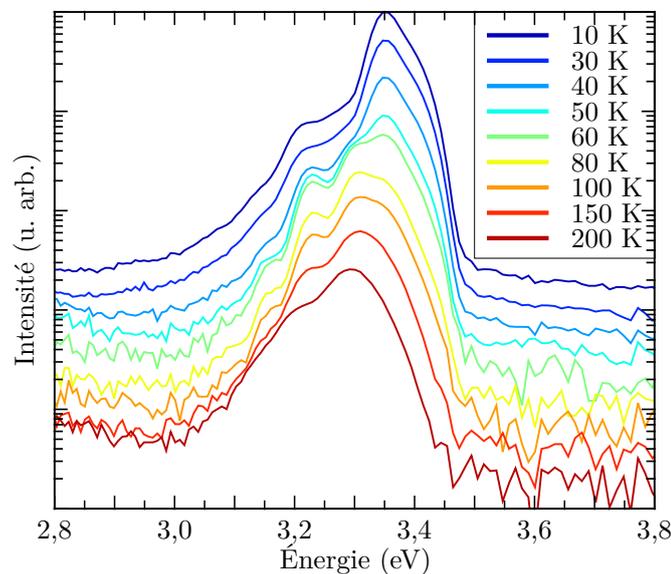


FIGURE V.6 – Spectre d'émission du cristal excité par des photons d'énergie 950 eV, en fonction de la température. La résolution est de l'ordre de 60 meV.

Les spectres de luminescence obtenus pour une excitation du cristal à 950 eV à différentes températures sont présentés sur la figure V.6. La structure des spectres nous est inaccessible dans ces conditions de résolution spectrale et se résume essentiellement à basse température à une bande large centrée à 3,35 eV, asymétrique, puis d'une seconde bande ou groupe de bandes vers 3,20 eV. L'augmentation de

température entraîne un décalage régulier du spectre vers les basses énergies (voir chapitre III), avec une disparition de la bande à 3,35 eV pour finalement obtenir une large émission centrée vers 3,23 eV à 200 K. Ainsi, le spectre à haute température est très similaire à celui obtenu par excitation UV (voir chapitre III, section III.1.1 et section III.2.1) et conforte ainsi l'hypothèse de la présence de l'émission associée à l'exciton libre FX dans le spectre de luminescence présenté en figure V.6.

À basse température, l'émission à 3,35 eV est celle de l'exciton lié DX essentiellement, l'épaulement large à 3,20 eV pouvant être attribuée à l'ensemble des répliques phononiques de DX, l'importance de l'émission TES normalement située à 3,33 eV étant difficile à évaluer. À partir d'environ 40–50 K, nous pouvons observer l'apparition de la bande attribuée à AX à 3,31 eV (voir chapitre III), qui se maintient ensuite à plus haute température. Les spectres d'émission observés avec une excitation par des photons de 1100 eV sont très proches des spectres exposés précédemment, leur évolution avec la température est très semblable, et ne présentent pas de différence détectable avec nos conditions expérimentales. Il ne sont pas présentés ici afin de ne pas surcharger cette section.

L'intensité de luminescence est ici plus grande que dans le cas de l'excitation du cristal par des photons dans la gamme VUV (plus de deux ordres de grandeur par rapport au niveau de bruit). Mis à part le fait que le nombre de photons excitateurs par seconde soit plus grand dans le cas des expériences sur synchrotron, il semblerait malgré tout que le rendement de luminescence excité à 1 keV soit plus important qu'à 35 eV.

Il est important de noter aussi la présence des répliques phononiques de l'exciton lié DX. Cela est complètement différent du cas où le cristal est excité par des photons dans la gamme VUV. En effet, dans la gamme du keV, la profondeur de pénétration est plus grande (0,637  $\mu\text{m}$  à 950 eV, 0,210  $\mu\text{m}$  à 1100 eV). Les excitations sont formées plus en profondeur que dans la gamme VUV. De manière analogue aux résultats précédents obtenus sur les NP où la surface est toujours extrêmement proche, il semble que l'éloignement de la surface entraîne la possibilité de la relaxation par émission à la fois d'un photon et de  $n$  phonons (les répliques). Regardons l'évolution de l'intensité de luminescence intégrée en fonction de la température. La figure V.7 présente les résultats obtenus.

L'intensité de luminescence suit la même évolution en fonction de la température, que ce soit pour une excitation à 950 eV, ou à 1100 eV. Nous avons une chute importante de l'intensité de luminescence aux alentours de 30-60 K, essentiellement due à l'instabilité fortement accrue de DX avec l'augmentation de la température, mais nous observons malgré tout du signal pour des températures plus élevées, contrairement au mode d'excitation VUV. Il est difficile, là encore, d'en déduire des valeurs précises, mais il semble que la différence de longueur de pénétration du rayonnement dans le cristal, ainsi que la possibilité de créer un nombre plus important d'excitations secondaires par photon absorbé, permette de limiter les pertes non radiatives, et ce malgré le fait que les excitations créées possèdent une énergie beaucoup plus grande. De plus, le nombre de photons par seconde plus élevé dans ce cas permet d'avoir un signal plus important, quelles que soient les conditions

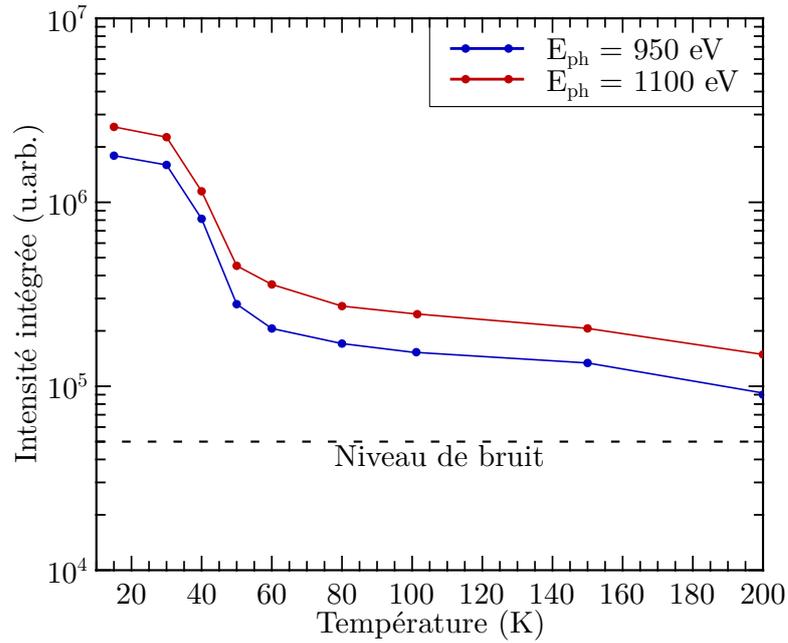


FIGURE V.7 – Évolution de l'intensité de luminescence excitonique intégrée spectralement en fonction de la température, pour deux énergies de photon, 950 et 1100 eV. Les spectres ne sont pas normalisés au flux de photons incidents.

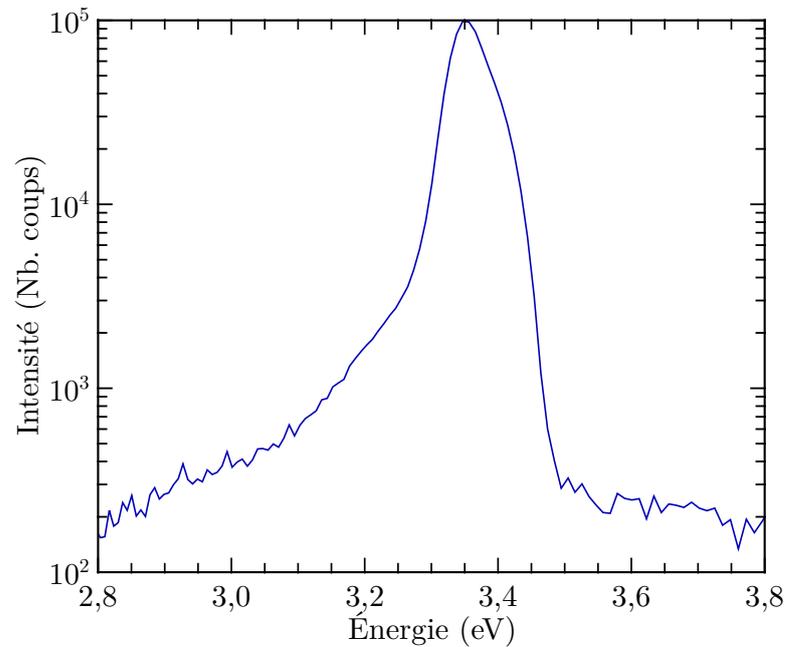


FIGURE V.8 – Spectre d'émission des NP excitées par des photons d'énergie 1100 eV, pour  $T = 15$  K.

### V.3.2 Spectre de luminescence des NP excitées par le faisceau X

Nous effectuons maintenant les mêmes mesures de spectres sur les NP. La figure V.8 présente le spectre obtenu à basse température. Comme pour les mesures sur le cristal, il est difficile d'obtenir des informations du spectre du fait de la faible résolution. Nous savons des mesures précédentes que les répliques phononiques de l'exciton sont fortement atténuées dans les NP. Néanmoins, il est difficile de statuer sur le fait que l'émission des répliques soit absente dans ce cas à cause de la résolution spectrale insuffisante de la détection. Néanmoins, le pic possède une allure semblable à celle sous excitation UV et IR, où l'épaule du pic DX du côté des basses énergies peut éventuellement être une signature de l'émission des répliques phononiques. Comme pour le cristal, nous pouvons effectuer une mesure de l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la température. La figure V.9 présente les résultats obtenus.

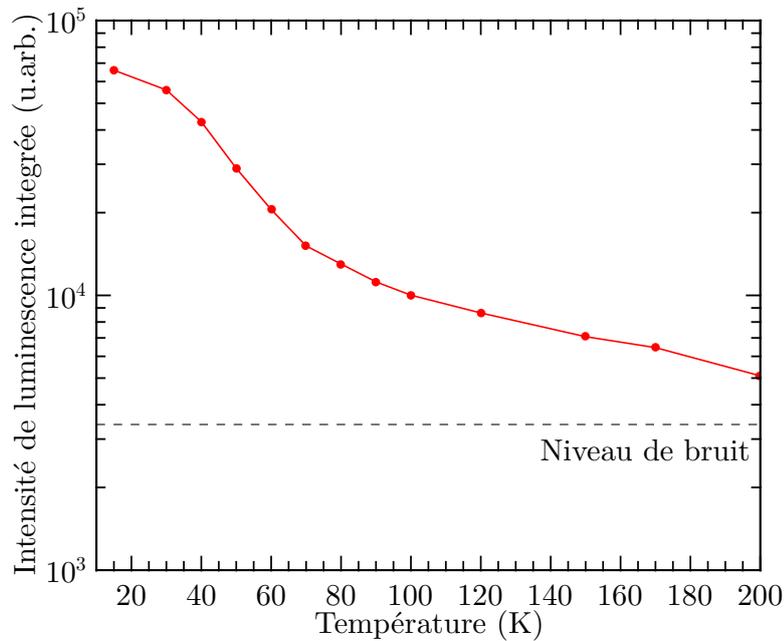


FIGURE V.9 – Évolution de l'intensité de luminescence excitonique intégrée spectrale en fonction de la température, pour une énergie de photon excitateur de 1100 eV.

La principale différence observée entre le cristal et les NP se situe au niveau de la différence d'émission entre l'exciton DX et FX. Celle-ci se fait à une température plus élevée pour les NP (40-80 K) que dans le cristal (30-60 K). La pente de la courbe est ainsi plus faible dans les NP. Il est possible que pour une température donnée, le rapport entre le nombre d'excitons liés DX et le nombre d'excitons libres FX soit plus petit pour les NP, car nous nous attendons à ce que le nombre de défauts présents pour piéger les excitons soit limité par rapport au nombre de FX présents dans celle-ci.

### V.3.3 Conclusions sur les mesures de spectres excitées par des photons X

Dans cette section, nous avons présenté les spectres d'émission des NP ainsi que du cristal sous excitation par un faisceau de photons X. Malgré le fait que la résolution spectrale soit très moyenne, le spectre d'émission de luminescence semble différent entre le cristal et les NP. Nous ne pouvons conclure, mais il semblerait que dans cette gamme, nous avons ici aussi une forte atténuation de l'émission des répliques phononiques de l'exciton lié dans les NP. Dans la suite de l'interprétation effectuée pour des énergies de photons plus faibles, il semble plausible que cette atténuation soit une conséquence du faible volume des NP. Des mesures complémentaires seraient nécessaires dans le but de clarifier ce point.

L'intensité de luminescence (intégrée spectralement) en fonction de la température est essentiellement gouvernée par la diminution de l'intensité de luminescence de DX au profit de FX du fait du dépiégeage thermique de l'exciton sur le défaut. Cette « transition » est moins abrupte dans les NP que pour le cristal. La cause de cette différence de comportement n'est pas vraiment claire, et peut être due à une concentration de défauts plus faible dans les NP, ou encore une concentration d'excitons libres moins grande, venant modifier le rapport des populations entre l'exciton DX et l'exciton FX.

Nous avons considéré jusqu'à maintenant l'émission excitonique sans nous soucier de l'aspect temporel de celle-ci. La mesure des cinétiques de luminescence permet d'obtenir des informations supplémentaires quant aux interactions que subissent les excitons au cours de leur relaxation. Nous nous attendons aussi à avoir une possible signature des états 2p du zinc sous excitation X, signature absente dans les spectres d'émission.

## V.4 Dynamique de luminescence excitonique du cristal excité par des photons VUV et X

Les spectres d'émission des deux échantillons sont fortement modifiées lorsque le photon exciteur possède une énergie assez grande, de quelques dizaines d'eV (excitation VUV). Pour le cas X, la faible résolution spectrale ne nous permet pas de conclure dans ce contexte. Un électron promu dans la bande de conduction avec une énergie cinétique de quelques dizaines d'eV interagit fortement avec le cristal, et peut créer des excitations secondaires dont le nombre et la densité locale peut évoluer fortement selon l'énergie du photon incident. Il est par conséquent envisageable d'avoir une signature des processus d'interaction entre excitations dans ces zones chaudes sur la luminescence excitonique.

Du fait de la faible profondeur de pénétration du rayonnement pour des énergies de photon de 20 à 50 eV, le processus d'interaction entre excitations, si il a lieu (le nombre de photons exciteurs doit être suffisant pour que les excitations soient proches les unes des autres), sera en compétition avec l'extinction par les états de surface. Dans notre cas, il est fortement improbable d'observer la signature directe de ces effets dans les cinétiques de luminescence pour les raisons évoquées dans les paragraphes précédents (nombre de photons trop faible, interaction importante avec la surface, distance trop grande entre les excitations secondaires (reliée au libre

parcours moyen de l'électron chaud)). Il s'en suit que nous aurons une accélération de la cinétique, dont l'origine est vraisemblablement le mélange des deux interactions.

Dans la gamme du keV, la profondeur de pénétration est plus grande (0,637  $\mu\text{m}$  à 950 eV, 0,210  $\mu\text{m}$  à 1100 eV) que dans la gamme VUV. L'extinction par la surface devrait par conséquent être moins forte dans ce cas. Nous avons en partie observé dans le spectre la réplique à deux phonons de l'exciton lié, allant dans le sens d'une création d'excitations plus en profondeur dans le cristal. Il est malgré tout impossible de quantifier ces effets avec seulement les spectres d'émission. Par contre, l'étude des cinétiques de luminescence dans les mêmes conditions peut apporter des informations supplémentaires sur ces processus.

Dans la gamme VUV, le signal de luminescence disparaît rapidement avec l'augmentation de la température. Le but ici est d'étudier l'évolution du temps caractéristique de la cinétique aux temps longs, qui peut renseigner sur la population d'excitons qui ne subit pas d'interactions parasites.

Dans la gamme X, deux objectifs sont poursuivis. Le premier est le même que dans le cas VUV, à savoir comment le temps de vie de la cinétique de luminescence évolue en fonction de la température. Les premiers instants de la cinétique nous donneront des informations sur les interactions que subissent les excitons durant leur relaxation. Le deuxième objectif est d'observer si la présence des états 2p du zinc a un effet sur la cinétique de luminescence. En effet, la présence de ces états peut modifier la cinétique de luminescence aux temps courts du fait de la relaxation du trou profond.

Nous étudierons dans un premier temps les cinétiques obtenues lorsque l'énergie de photon utilisée pour l'excitation est dans la gamme 20-50 eV. Nous avons deux paramètres variables, qui sont l'énergie du photon, reliée à l'ordre harmonique, et la température du cristal, de 15 à 60 K. Nous ferons ensuite la même étude dans le cas où l'énergie de photon est de 1 keV.

#### **V.4.1 Dynamiques excitoniques induites par des photons dans la gamme 20-50 eV**

La température est fixée à 15 K. La figure V.10 présente la cinétique de luminescence de l'exciton lié et de l'émission TES<sup>4</sup> en fonction de l'énergie de photon dans la gamme 20-50 eV.

Nous observons que, de manière analogue aux spectres d'émission obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, l'énergie de photon semble n'avoir aucune influence sur la dynamique de relaxation de l'exciton. Dans tous les cas, nous observons que la cinétique présente un premier temps caractéristique assez court, de 130 ps. Dans le chapitre IV, nous avons plutôt assigné cette durée de vie aux temps courts à l'interaction des excitations avec les états de surface et proches de la surface. Il est raisonnable de supposer la même chose ici, le faisceau VUV créant une distribution d'excitations très proche de la surface. Il est possible que l'interaction entre les excitations secondaires participe aussi à l'accélération de la cinétique. Dans le cas des NP, nous avons observé à basse température que la durée de vie minimale pouvant être mesurée est aux alentours de 100-150 ps. Nous sommes ici dans les limites expérimentales. Aux temps longs, nous obtenons une durée de vie de 840 ps,

---

4. Du fait de la faiblesse du signal, les fentes du spectromètre ont été ouvertes, perdant de fait la résolution spectrale.

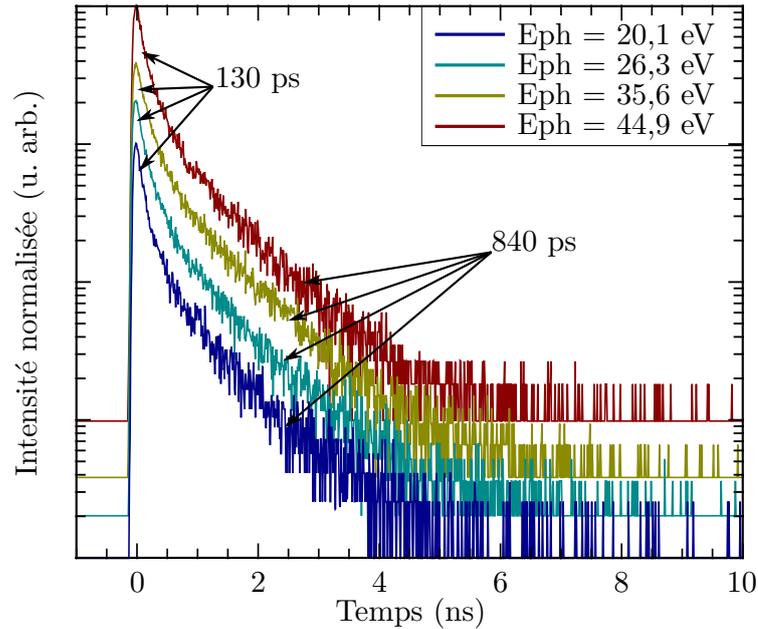


FIGURE V.10 – Cinétiques de luminescence de l'exciton lié dans le cristal, pour  $T = 15$  K, l'énergie de photon incidente varie de 20,1 eV (courbe bleue), à 44,9 eV (courbe rouge).

valeur très proche de celle obtenue sous excitation UV pour la composante la plus longue. Ainsi, la relaxation radiative des excitons DX les plus éloignés de la surface dans le cas VUV a le même comportement que sous excitation UV.

Nous avons montré que les effets de température sont importants sur la cinétique de luminescence de l'exciton sous excitation UV et IR (voir le chapitre IV). L'exciton libre joue un rôle important dans la cinétique de luminescence de DX en imposant sa durée de vie lors du déclin lorsque la température devient plus importante. La figure V.11 présente les résultats obtenus.

Nous observons que la durée de vie radiative de l'exciton lié chute fortement avec la température. Cette évolution est complètement à l'opposé de celle obtenue pour des énergies de photons plus faibles (voir chapitre IV). La cause la plus probable semble être la suivante : La population d'excitons liés disparaît lorsque la température augmente, du fait de l'agitation thermique, et ce quel que soit le mode d'excitation. Par contre, sous excitation VUV, la population d'excitons libres, gouvernant la cinétique de luminescence pour les températures plus élevées, est moins importante sous excitation VUV, limitant de fait le « contrôle » de la cinétique de DX aux températures plus élevées.

L'effet de surface, ainsi que l'interaction entre excitations secondaires, peuvent être suffisamment forts pour que la majorité des excitations soient détruites avant de former des excitons liés. Ainsi, le pilotage de la cinétique de luminescence de DX par FX, qui avait lieu sous excitation UV et IR lors de l'augmentation de température s'en trouve ici fortement altéré car la proportion de FX (ou de porteurs de charge) disponibles est trop faible.

Une autre hypothèse peut être formulée sur le lieu de formation des excitons liés. L'exciton libre ne peut se lier sur le défaut et émettre un photon que dans une zone suffisamment peu perturbée par les états de surface. Cette hypothèse pose la

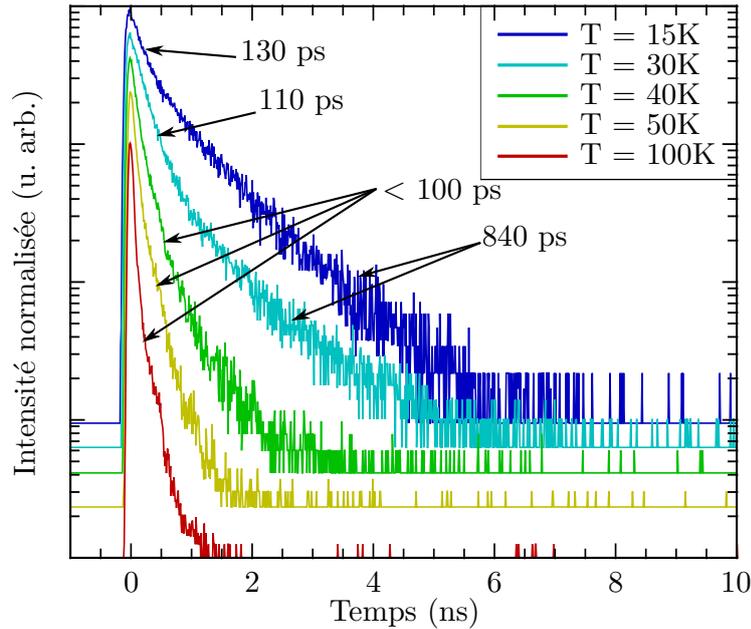


FIGURE V.11 – Cinétiques de luminescence de l'exciton lié dans le cristal en fonction de la température, excité faisceau de photons d'énergie 35,6 eV.

question de la profondeur dans le cristal pour laquelle la perturbation par les états de surface est suffisamment faible pour permettre le piégeage de FX sur le défaut. Il est également difficile d'aller plus avant ici.

Il est possible expérimentalement de tenter de diminuer la contribution des états de surface, en utilisant des photons d'énergie plus élevée, pour lesquels la profondeur de pénétration du rayonnement est plus importante.

#### V.4.2 Dynamiques excitoniques induites par des photons de 950 à 1100 eV

En utilisant des photons d'énergie beaucoup plus grandes, plusieurs paramètres vont être modifiés :

- L'électron excité peut provenir d'un état profond absorbant. Le trou associé va par conséquent rapidement relaxer vers la bande de valence par relaxation Auger. Ces processus étant extrêmement brefs, nous ne sommes pas capables de les résoudre temporellement en photoluminescence. Néanmoins, cette relaxation peut avoir des effets caractéristiques indirects sur l'émission de photons ;
- Les électrons se trouvant dans la bande de valence absorbant un photon X peuvent sortir du solide. Ces électrons ne contribuent pas à la photoluminescence ;
- La longueur de pénétration du rayonnement dans le cristal est plus grande que dans le cas précédent. Par conséquent, la contribution de la surface à la luminescence sera moins importante. Nous devrions donc être plus à même d'observer la dynamique propre de relaxation des excitons.

La température a une forte influence sur la dynamique de relaxation de l'exciton. Nous effectuons premièrement une série de mesures en fonction de la température, pour une énergie de photon exciteur de 950 eV, en dessous du seuil d'absorption des états 2p du zinc.

### i) Cinétique de luminescence excitée par des photons de 950 eV

La figure V.12 présente les résultats obtenus pour un énergie de photon de 950 eV. Du fait de la résolution spectrale, les émissions de l'exciton libre et de l'exciton lié ne sont pas résolues, et le signal comprend l'ensemble des deux émissions.

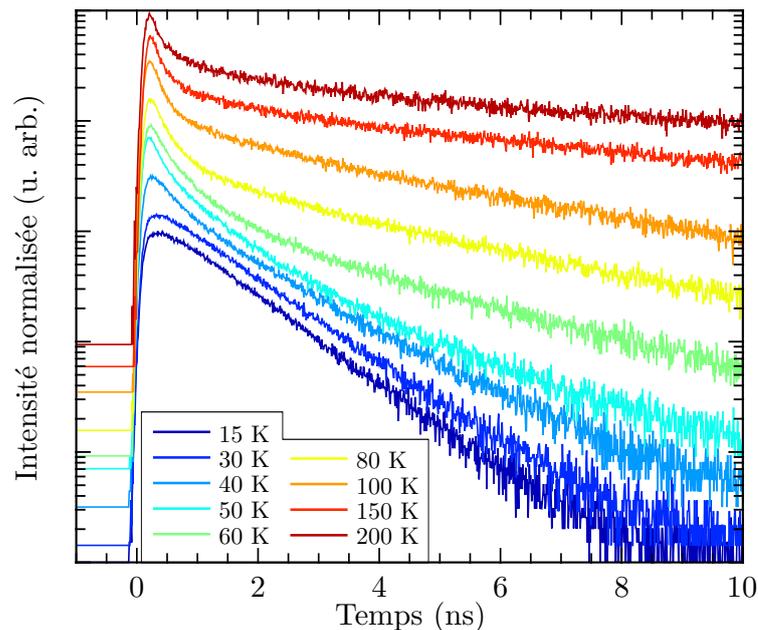


FIGURE V.12 – Cinétique de luminescence de l'exciton dans le cristal de ZnO excité par un faisceau de photons d'énergie 950 eV, pour différentes températures d'échantillon. Les courbes sont décalées arbitrairement en hauteur. Les durées de vie ne sont pas données ici par mesure de clarté.

À basse température, nous avons principalement la contribution de l'exciton lié à la cinétique de luminescence. La cinétique de luminescence ne possède pas ici de temps de déclin rapide aux premiers instants, attribué aux effets de surface, mais possède clairement un temps de montée de 130 ps. La durée de vie de la luminescence est mesurée à 1,1 ns. Cette valeur est proche de celle obtenue dans le cas de l'excitation par le faisceau IR (1,6 ns, voir chapitre IV), où la contribution des excitons DX dans le volume du cristal est majoritaire. Du fait de la profondeur de pénétration accrue du rayonnement X, la contribution des excitons liés en volume est plus importante que lors des expériences utilisant le faisceau UV ou VUV. L'absence de composante rapide dans le déclin de luminescence semble indiquer que la majorité des photons détectés proviennent d'une région moins perturbée par les interactions de surface, soit plus en profondeur dans le cristal.

Au final, contrairement à ce que laisse supposer le profil de densité d'excitations, la contribution de la surface à la cinétique de luminescence à basse température est ici peu importante, et le résultat est une cinétique dont l'aspect est proche de

celle obtenue sous excitation IR, où la contribution de surface est la plus faible. La présence avérée d'un temps de montée de 130 ps est le signe que, dans ce cas aussi, le peuplement de l'état d'exciton lié n'est pas instantané. Ce temps de montée est dû aux différents processus aboutissant à la formation de DX (voir aussi au chapitre IV). Il apparaît ici que ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus dans le cas d'une excitation IR. En effet, nous pouvons supposer que les dernières étapes conduisant à la formation de DX à partir des porteurs de charge thermalisés et des excitons libres formés sont semblables pour les différentes énergies de photon utilisées. Les processus de relaxation d'excitations possédant une grande énergie cinétique sont très rapides, de l'ordre de la centaine de femtosecondes (voir chapitre I). Des processus plus lents contribuant au temps de montée conduisent à l'établissement de la population de DX en « équilibre » avec FX.

L'augmentation de la température entraîne trois phénomènes :

- Aux temps courts apparaît une composante rapide, de durée de vie 300 ps,
- Le temps de montée disparaît,
- La durée de vie de la luminescence aux temps longs augmente avec la température, entre 1,1 ns à 15 K, et 11,4 ns à 200 K.

La figure V.13 présente les durées de vie aux temps longs des cinétiques de luminescence présentées dans la figure V.12.

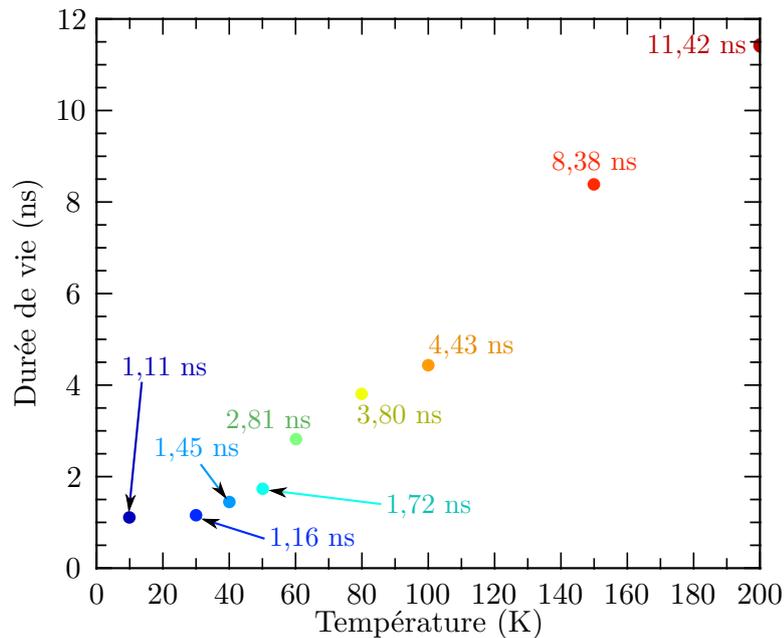


FIGURE V.13 – Durée de vie de la luminescence excitée par des photons de 950 eV, estimée par un ajustement exponentiel de la cinétique aux temps longs.

L'observation de l'augmentation de la durée de vie avec la température rappelle l'étude faite dans le chapitre IV. Nous avons conclu que la durée de vie de luminescence est contrôlée par la durée de vie de l'exciton libre lorsque la température augmente, car les processus aboutissant à la formation de DX sont compensés par le dépiégeage à cause de l'agitation thermique.

Une composante rapide apparaît dans le déclin lorsque la température augmente, soit lorsque le rapport des populations DX/FX devient en faveur de FX. Du fait de

l'origine du temps de déclin, l'apparition d'une composante rapide signifie qu'un deuxième canal (ou ensemble de canaux) de relaxation est présent pour l'exciton libre, pouvant être à priori non radiatif, avec l'augmentation de température.

À ce stade il semble très intéressant de pousser un peu plus loin la comparaison avec le cas de l'excitation IR. Nous avons reproduit sur la figure V.14 les déclinés obtenus dans le cas de l'excitation IR à 1,55 eV et à 950 eV, à 15 K. Nous rappelons

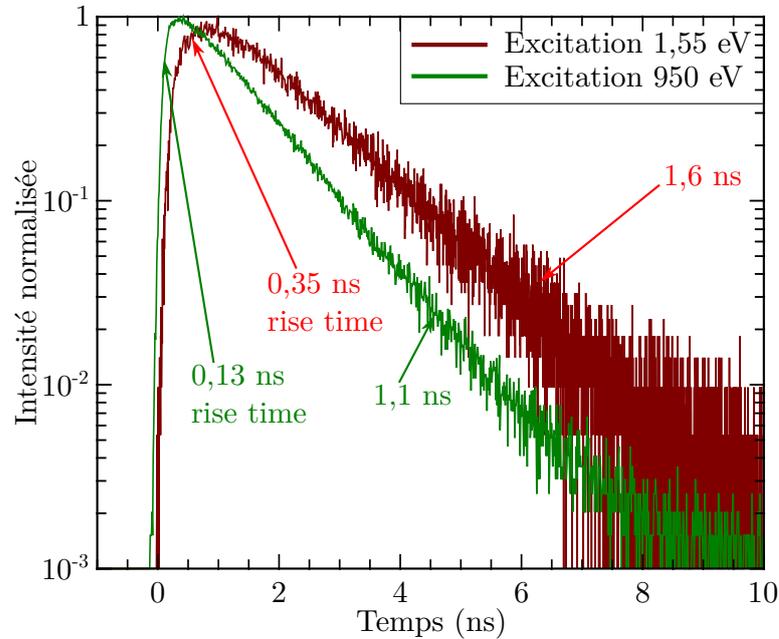


FIGURE V.14 – Cinétiques de luminescence, pour  $T = 15$  K, entre l'excitation à 950 eV et l'excitation IR.

que dans le cas IR, il s'agit du déclin spectralement résolu de DX, ce qui n'est pas le cas sous excitation à 950 eV. Les deux déclinés sont de façon inattendue assez similaires, la présence d'un temps de montée certes différent, et une décroissance mono-exponentielle avec un temps caractéristique proche indiquent que :

- À 15 K, l'émission de l'exciton FX est très minoritaire dans le déclin mesuré. À ces basses températures (15 – 30 K), la quasi-totalité des excitons FX formés est capturée par les défauts  $D^0$  pour former l'exciton lié DX. Nous retrouvons une durée de vie radiative de l'ordre de la nanoseconde pour l'exciton DX,
- Les conditions d'excitation très différentes entre l'excitation à 1,55 et à 950 eV, aboutissent finalement à **des conditions de formation de DX assez semblables pour les deux modes d'excitation**. Ceci est un résultat surprenant, nous pouvons cependant rappeler que dans les deux cas la formation d'excitons libres FX et liés DX ont lieu après les étapes de relaxation des électrons et des trous.

L'apparition d'une composante rapide avec la température (dès 40 K sur la figure V.12) dans le déclin de luminescence peut se comprendre ici par le rôle des processus de formation d'électrons primaires et d'électrons Auger, comme indiqué précédemment. En effet, l'élévation de température au delà de 30 K déstabilise fortement l'exciton DX, libérant le défaut donneur et donnant un exciton libre FX. Ainsi, la cinétique mesurée possède une contribution de FX de plus en plus majoritaire. D'autre part, la population d'excitons FX créée suite à la relaxation des

électrons primaires et Auger issus de l'absorption du photon incident par l'ensemble des niveaux de cœur accessibles est sujette aux effets des interactions entre ces excitations. Ces interactions sont majoritairement responsables de l'accélération du déclin de luminescence de l'exciton FX. La figure V.15 présente les déclin à 60–70

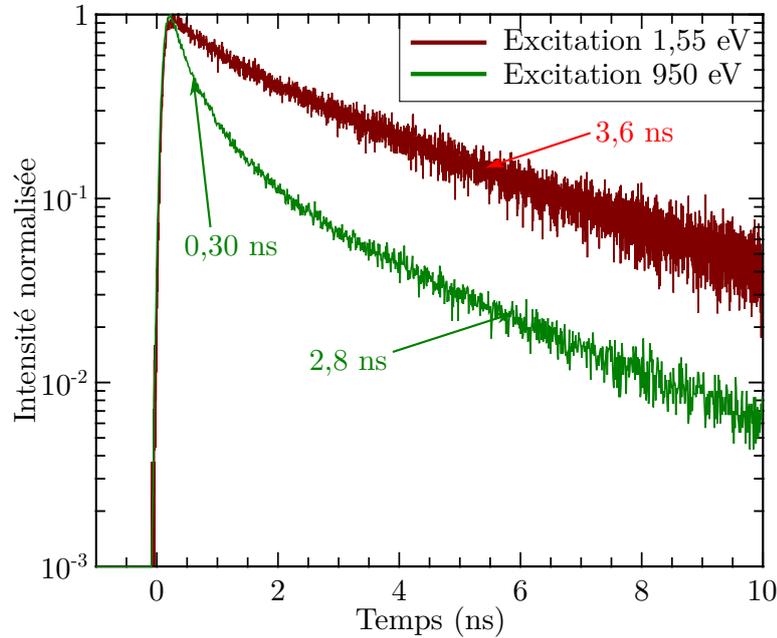


FIGURE V.15 – Cinétiques de luminescence sous excitation IR pour  $T = 70$  K, et sous excitation à 950 eV pour  $T = 60$  K.

K dans le cas IR (émission de DX) et à 950 eV (émission de FX et DX). La décroissance exponentielle aux temps les plus longs possède une allure similaire avec des temps correspondants proches. Lors de l'augmentation de température, nous passons d'un régime où la cinétique mesurée est essentiellement celle de DX à une cinétique dominée par FX.

Nous venons d'étudier la cinétique de luminescence induite par des photons dont l'énergie est inférieure au seuil d'excitation des électrons de la bande 2p du zinc. Nous allons maintenant étudier l'influence possible de la présence de ces états en comparant les cinétiques de luminescence pour deux énergies de photon, la première en-dessous du seuil, correspondant aux résultats vus dans cette partie, et la deuxième au-dessus du seuil.

## ii) Influence de la présence des états de 2p du zinc sur la cinétique de luminescence

Nous avons observé précédemment que la présence des états 2p du zinc n'influencent quasiment pas le spectre d'émission excitonique. La figure V.16, page 197, présente la comparaison entre les déclin de luminescence à différentes températures, issues d'une excitation en-dessous et au-dessus du seuil 2p du zinc.

De manière générale, il est possible de décrire l'effet de la présence de trous de cœur et de relaxation Auger comme accélérateurs de l'évolution de la luminescence en fonction de la température. En effet, À 15 K avec une excitation au dessus du seuil (courbe rouge sur la figure de gauche), le temps de montée n'est pas détecté, et

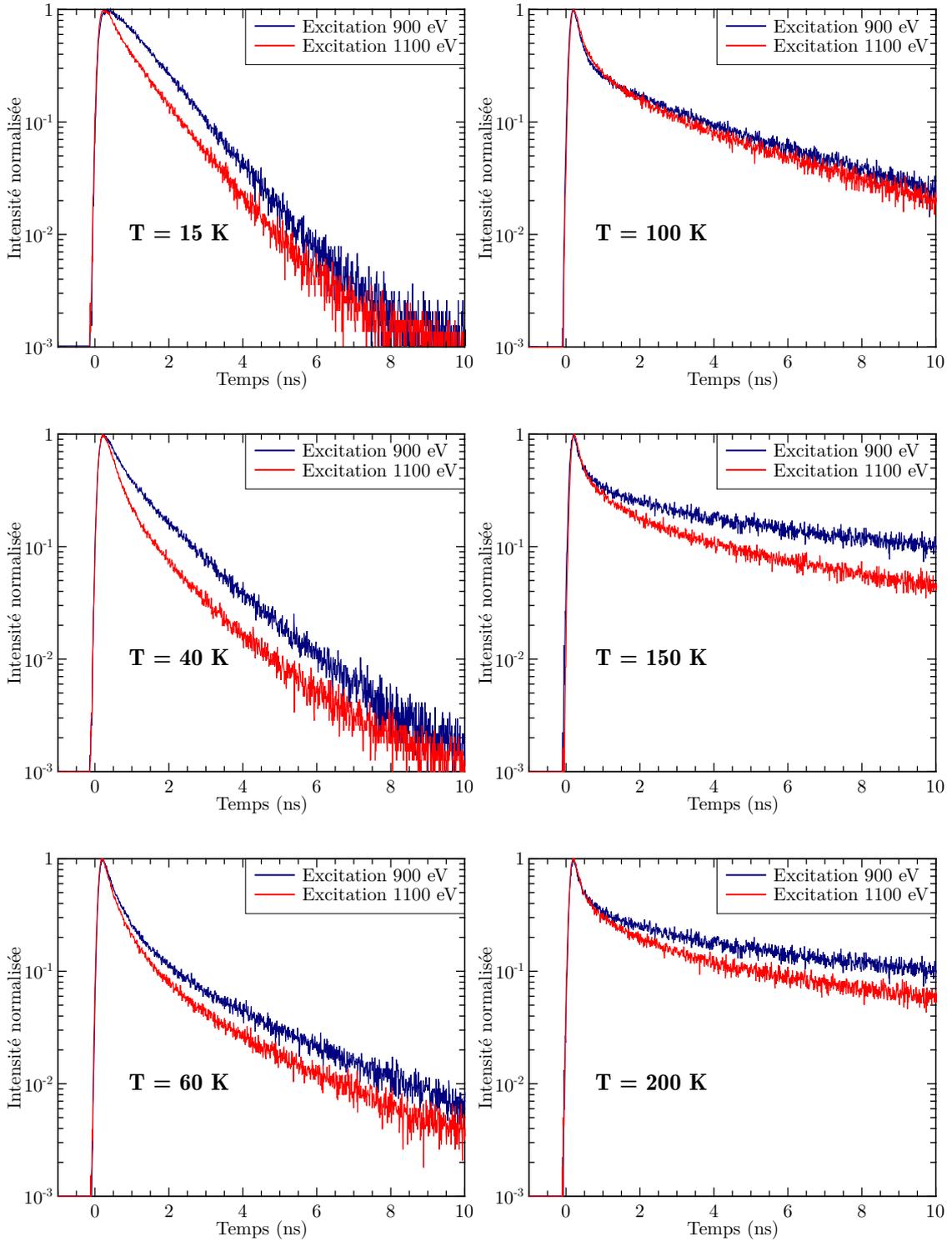


FIGURE V.16 – Cinétiques de luminescence de l'exciton pour différentes températures d'échantillon. L'échantillon est excité par un faisceau d'énergie de photon 950 eV ou 1100 eV, autour du seuil d'absorption de l'état  $2p$  du zinc.

le déclin reste proche de celui obtenu avec une excitation au dessous du seuil. À la température de 40 K, le déclin est modifié suivant l'énergie des photons excitateurs, avec l'apparition d'une composante rapide pour une excitation au dessus du seuil, plus marquée que dans le cas précédent. Nous observons pour les températures supérieures que la cinétique de luminescence excitée par des photons au-dessus du seuil est plus rapide que dans le cas d'une excitation en-dessous du seuil.

L'excitation au-dessus du seuil 2p du zinc ouvre de nouveaux canaux d'absorption et de relaxation, en particulier ceux du trou dans la bande 2p du zinc. Nous avons procédé à quelques simulations à l'aide du code GEANT4 (code développé pour la physique des hautes énergies, et l'interaction particules-matière), et avons calculé le nombre d'électrons Auger issus de ces deux types d'excitations à 950 eV et à 1100 eV. Les résultats indiquent que la fraction d'électrons Auger d'énergie supérieure à 200 eV est d'environ 55 % dans le cas de l'excitation à 1100 eV, et de 21 % pour une excitation à 950 eV. La gamme d'énergie supérieure à 200 eV étant celle pour laquelle les pertes d'énergie des électrons par collision sont les plus fortes, il y a donc bien un accroissement des processus de relaxation dus à la participation de ces états de cœur, menant à la création de zones locales où la densité d'excitations (électrons, trous, ...) peut être beaucoup plus élevée que dans le cas de l'excitation au-dessous du seuil. Cette augmentation locale de la densité d'excitations peut conduire à une accélération des déclins de luminescence du fait des interactions entre les excitations secondaires, et ainsi être à l'origine de la « perte » du temps de montée qui se trouve masquée par la plus forte densité d'excitations dans ce cas.

Il ne faut pas oublier que du fait de la présence de ces états 2p, le coefficient d'absorption du rayonnement augmente (pour rappel la profondeur de pénétration du rayonnement est de  $0,637 \mu\text{m}$  à 900 eV,  $0,210 \mu\text{m}$  à 1100 eV). Il est par conséquent possible que l'effet de la présence de la bande d'absorption à 1033 eV se manifeste aussi indirectement par un rôle un peu plus accru des effets de surface pour une excitation au dessus du seuil.

Ainsi, il semble que la présence des états 2p du zinc se manifestent à la fois du fait de la formation de zones localement denses en excitations potentiellement plus nombreuses, susceptibles d'interagir entre elles, mais aussi par la distribution des excitations primaires suite à l'absorption des photons X, ces excitations étant en moyenne un peu plus proches de la surface pour une excitation au dessus du seuil d'absorption. Néanmoins, il n'est pas possible de séparer les deux contributions à l'accélération de la cinétique ici.

La figure V.17 compare les déclins obtenus à 15 K de l'exciton DX lors d'une excitation UV (voir chapitre IV) et sous excitation à 1100 eV (constituée des émissions de DX et FX, avec majoritairement la contribution de DX à cette température).

Si les causes de l'accélération des déclins aux temps courts ne sont pas les mêmes, la durée de vie radiative de l'exciton DX est bien dans ce cas aussi du même ordre (0,85 et 1 ns). Ainsi, pour les temps courts, la cinétique de luminescence est altérée par des processus d'interaction non radiatifs. Il est par conséquent difficile pour le moment d'en obtenir plus d'informations ici. L'évolution de la durée de vie de la luminescence aux temps longs (une fois les processus accélérant la cinétique terminés) peut s'interpréter ici aussi par l'évolution de la dynamique de relaxation des excitons FX et DX, couplés par le processus de piégeage de FX sur le défaut  $D^0$ . Les populations FX et DX sont reliées par le processus de capture.

En résumé, le taux de transition (et par conséquent la durée de vie de la lumines-

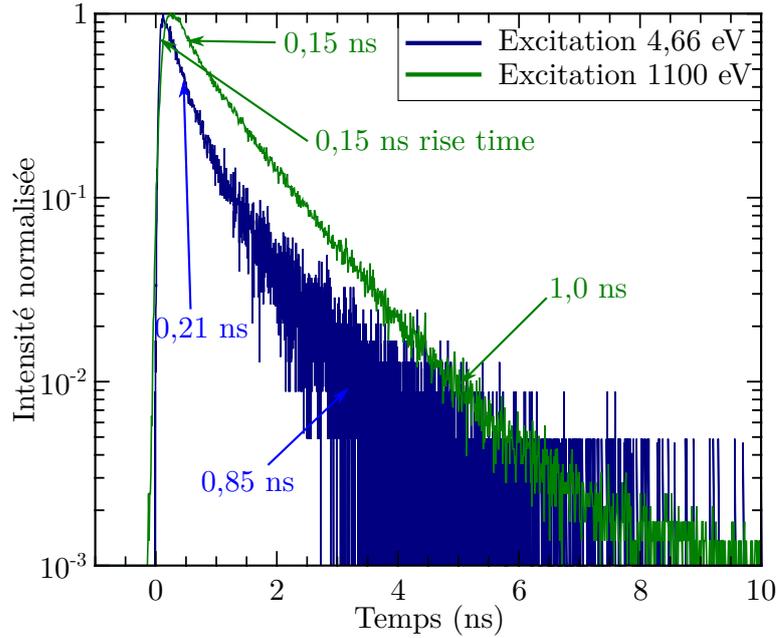


FIGURE V.17 – Cinétiques de luminescence pour  $T = 15$  K, pour une excitation à 4,66 eV et 1100 eV.

cence) varie avec la température, à cause de la probabilité croissante de dé-piégeage de l'exciton à cause de l'agitation thermique. Sous l'hypothèse que, à basse température les effets thermiques sont négligeables, nous obtenons pour l'exciton lié une durée de vie radiative de 1,1 ns, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues dans le chapitre IV, dans lequel les durées de vie radiatives obtenues sous excitation UV et IR sont de l'ordre de la nano-seconde. De même, la durée de vie radiative de l'exciton libre, obtenue pour la température de 200 K pour laquelle il n'y a plus de DX, est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes (voir figure V.13). Il est intéressant de noter que les valeurs obtenues sont en proches de celles mesurées précédemment (chapitre IV), dans des conditions très différentes.

Dans le cas des NP, les effets de surface ont tendance à occulter toutes les dynamiques intrinsèques, la luminescence devenant très rapide. Ainsi, nous nous attendons à ce que les effets observés dans le cas du cristal soient beaucoup plus ténus dans les NP.

## V.5 Dynamique excitoniques dans les NP synthétisées par LECBD

Nous allons maintenant nous intéresser aux cinétiques de luminescence dans les NP synthétisées par LECBD uniquement. Avec l'utilisation de photons UV permettant une excitation à un photon (voir chapitre IV), les effets de surface jouent un rôle prépondérant dans la dynamique de relaxation des excitons dans les NP. Nous pouvons nous attendre à un comportement semblable ici, avec des photons d'énergie plus importante. Nous commençons notre étude par les dynamiques induites par le faisceau VUV.

### V.5.1 Dynamiques excitoniques induites par des photons dans la gamme 20-50 eV

Dans la partie associée aux spectres de luminescence excités par le faisceau VUV, nous avons observé la disparition rapide de la luminescence avec la température, que ce soit avec le cristal ou avec les NP. De plus, dans le cas du cristal, l'énergie du photon exciteur n'influe pas sur la cinétique de luminescence de l'exciton lié à basse température. Nous avons effectué les mêmes mesures avec les NP, le résultat est présenté en figure V.18.

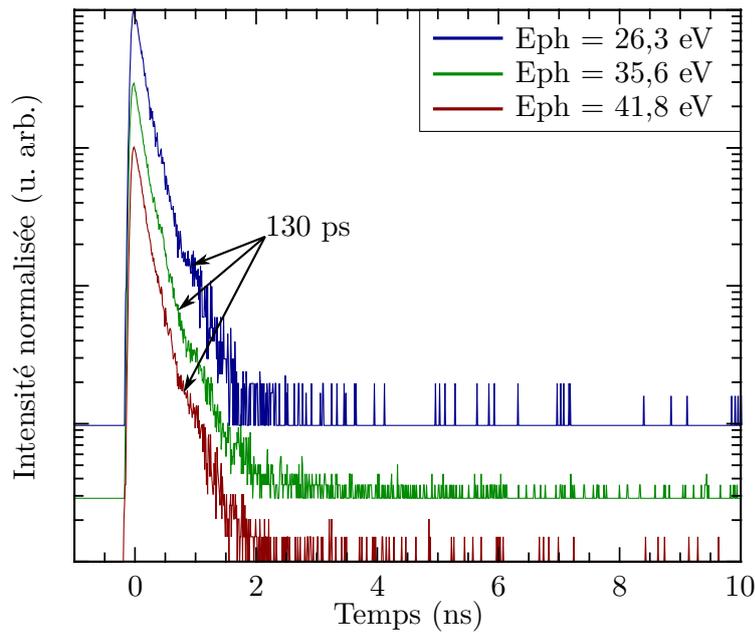


FIGURE V.18 – Cinétiques de luminescence de l'exciton lié dans les NP, pour  $T = 15$  K. L'énergie des photons incidents varie de 26,3 eV (courbe bleue) à 41,8 eV (Courbe rouge).

De manière analogue au cas du cristal, nous observons que l'énergie du photon exciteur n'influe pas sur la cinétique de luminescence de l'exciton lié à basse température dans les NP. Par rapport au cas du cristal (figure V.10), nous observons que les premiers instants de la luminescence suivent la même évolution très rapide. Dans les faits, il existe une limite associée au système d'acquisition, que nous avons aussi observée lors de la mesure de la cinétique de luminescence de DX sous excitation UV à 15 K (voir chapitre IV). Il est par conséquent difficile de statuer sur le fait que les premiers instants de la cinétique de luminescence sont les mêmes pour le cristal et pour les NP. Dans le cas du cristal, nous observons une deuxième composante plus lente (800 ps de durée de vie). Dans les NP, cette composante est absente de la cinétique. Il n'y a qu'un seul temps de vie, estimé à 130 ps.

La figure V.19 présente l'effet de la température sur la cinétique de luminescence des NP, nous n'observons pas de changements notables dans l'allure de la cinétique.

Dans le cas du cristal (figure V.11), nous avons observé une forte accélération de la cinétique, couplée à une disparition rapide de la luminescence. Dans le cas des NP, cette absence d'évolution avec l'augmentation de la température semble

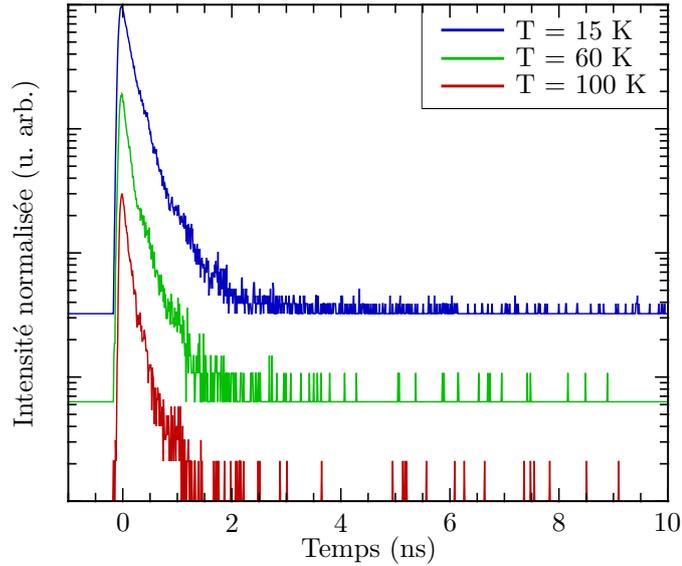


FIGURE V.19 – Cinétiques de luminescence de l'exciton lié dans le cristal excité par un faisceau de photons d'énergie 35,6 eV, et ce pour différentes températures.

plus démontrer les limites techniques de notre système de mesure des cinétiques de luminescence.

Le seul point qui ressort de ces résultats est que la cinétique de luminescence de l'exciton dans les NP est très rapide. Néanmoins, l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la température, identique dans le cristal et les NP, tendrait à supposer que l'exciton libre subit le même sort dans les deux systèmes, à savoir une extinction tellement efficace que trop peu de photons sont émis pour être mesurables.

### V.5.2 Dynamiques excitoniques induites par des photons de 950 à 1100 eV

Nous allons maintenant étudier les cinétiques de luminescence excitées par le faisceau de photons X. La figure V.20 présente les résultats obtenus.

Contrairement au cas du cristal, nous observons deux choses dans les NP :

- Le profil de la cinétique évolue peu avec la température. Nous pouvons toutefois observer un léger ralentissement des cinétiques dû à la population de plus en plus majoritaire de FX. Cela peut se comprendre par le fait que, dans les NP, la proximité de la surface induit une accélération du déclin de luminescence plus importante pour les deux excitons, masquant la majorité des processus décrits précédemment dans le cas du cristal,
- Le profil de la cinétique de luminescence est insensible à la présence des états 2p du zinc. Aucun temps de montée n'est détecté, les déclins sont non-exponentiels et assez fortement accélérés. Il est assez difficile d'avancer plus dans l'interprétation.

Dans les NP, nous observons que la surface vient encore une fois fortement modifier la cinétique de relaxation des excitons. Néanmoins, avec les rayons X, une part non négligeable des électrons créés peut être éjectée des NP, ce qui peut conduire à

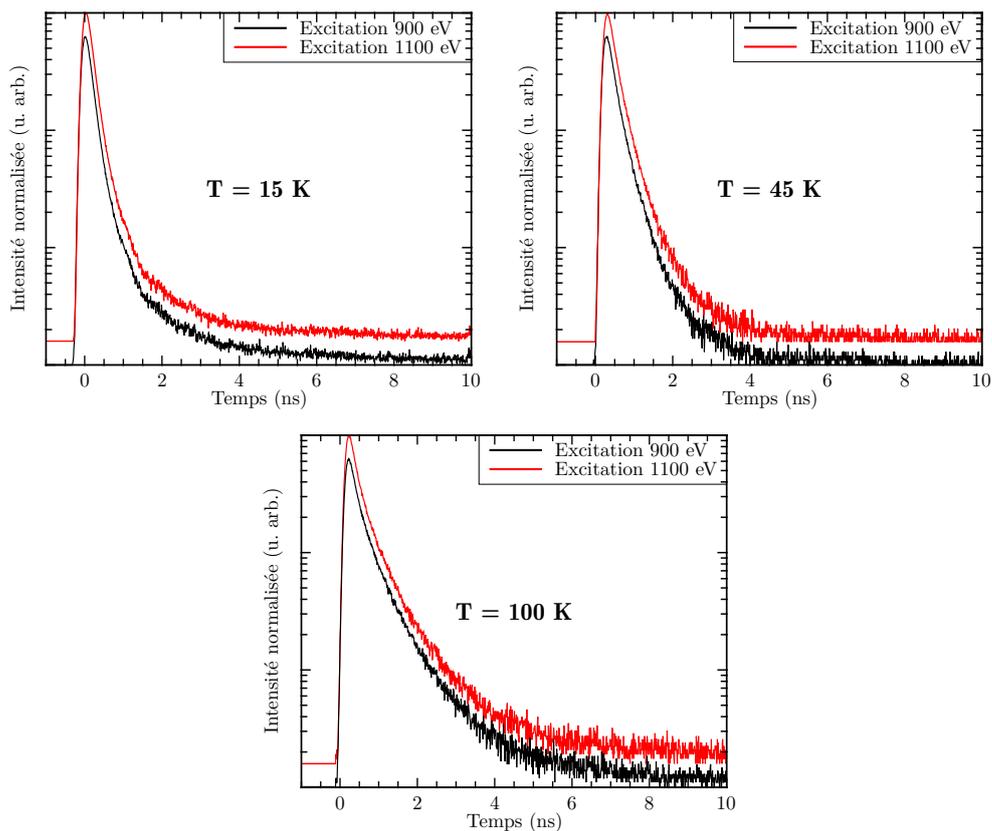


FIGURE V.20 – Cinétiques de luminescence de l’exciton lié dans les NP, pour différentes températures, et excité soit par des photons de 950 eV, soit par des photons de 1100 eV.

la baisse du rendement de luminescence.

## V.6 Conclusions

En conclusion, nous avons examiné dans ce chapitre comment se comportent les excitons créés dans un cristal d'oxyde de zinc, et dans des nano-particules synthétisées par la technique LECBD, lorsque l'excitation est réalisée par un faisceau de photons dont l'énergie va de quelques dizaines d'eV au keV.

Dans le cas de photons dans la gamme VUV ( $E_{ph}$  de 20 à 50 eV), la relaxation des excitons est fortement perturbée par l'interaction avec les états de surface et entre les excitations secondaires, dans les deux échantillons. Ce fort couplage masque la dynamique « intrinsèque » de relaxation des excitons.

Pour des photons dans la gamme X ( $E_{ph}$  de l'ordre du keV), nous avons pu observer l'influence de la présence d'états de cœur (les états 2p du zinc) sur les cinétiques de luminescence. À basse température, l'excitation par des photons X en-dessous du seuil 2p du zinc peut être comparée à celle par excitation IR. Ce résultat assez surprenant, et tout à fait nouveau, permet de conclure que les conditions de formation de l'exciton DX sont vraisemblablement très voisines pour ces deux types d'excitation. L'apparition d'une composante rapide, d'amplitude plus importante sous excitation à 1100 eV, quand la température s'élève est interprétée par le rôle, d'une part des processus de relaxation des électrons primaires et Auger qui aboutissent à des zones locales où la densité d'excitation peut être plus élevée dans le cas d'une excitation au-dessus du seuil d'absorption de la bande 2p du zinc, d'autre part par une modification de la distribution d'excitations primaires consécutive à la modification du coefficient d'absorption. Dans le futur, ces effets de relaxation pourront être pris en compte plus quantitativement.

Dans les NP, toutes les dynamiques sont profondément modifiées par la surface de celles-ci. Néanmoins, cela permet de tester la validité de certaines hypothèses. Des mesures plus résolues des spectres d'émission sous excitation X dans les deux systèmes nous donneraient sûrement des informations supplémentaires très utiles sur le couplage exciton-phonon, et l'émission de l'exciton AX.



## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Durant ces trois années, nous avons étudié la luminescence excitonique de l'oxyde de zinc, et l'influence des différents paramètres expérimentaux sur celle-ci. Le but de ce travail était en particulier l'étude de la dynamique excitonique dans ce système, sujet qui a fait l'objet de nombreuses publications depuis plus de 15 ans et à propos duquel plusieurs controverses et difficultés d'interprétation subsistent. Il nous a semblé important dans cette étude de tenter de maîtriser certains paramètres expérimentaux tels que le mode et la fluence d'excitation, la résolution spectrale lors de la mesure des déclin de luminescence, la température ... L'excitation de l'oxyde de zinc par des photons IR de 1,55 eV ainsi que des photons X de l'ordre du keV est à notre connaissance une première dans le cadre d'une telle étude sur la dynamique excitonique de ce système.

Les deux premiers chapitres de cette thèse ont permis d'en situer le cadre. Le chapitre I a posé les bases nécessaires à la compréhension des différents phénomènes liés à la luminescence excitonique dans les solides. Il a permis d'effectuer un état de l'art de la luminescence excitonique dans ZnO, pour lequel de très nombreuses études ont été effectuées, donnant dans certains cas des résultats disparates. Le spectre de luminescence excitonique de ZnO à température ambiante se résume à une unique bande large, situé aux alentours de 385 nm. À plus basse température, il devient possible de résoudre les différentes émissions, résultat de la formation et de l'interaction des excitons dans le cristal avec le réseau, ou les différents défauts présents dans le cristal. Une de ces émissions a été intensivement étudiée, s'agissant de la recombinaison radiative d'un exciton piégé sur un défaut donneur d'électrons neutre  $D^0$ , notée DX. Cette émission a été étudiée tant du point de vue spectral que dynamique.

Dans les semi-conducteurs, et en particulier dans ZnO, la formidable potentialité que possèdent certains défauts non intentionnellement présents à capturer cet exciton libre gouverne l'émission à basse température ainsi que la dynamique excitonique. Cette interaction entre un défaut  $D^0$  et un exciton libre FX aboutissant, sous certaines conditions à la formation de l'exciton lié DX, induit depuis des années un grand nombre d'études mais également un grand nombre de questions. La localisation d'excitons sur des donneurs neutres (cas de ZnO) est sous certains aspects fascinante et très complexe. Il n'existait pas à notre connaissance de travaux concernant l'étude de cette interaction au sens cinétique, qui puisse décrire les probabilités de capture par exemple, avant ce travail.

Il est possible de trouver quelques publications théoriques de calculs de la structure stable de complexes exciton-donneur, mais ne donnant pas d'informations sur les étapes cinétiques et intermédiaires des processus de capture. Un donneur neutre

peut être considéré comme un atome d'hydrogène, dont la fonction d'onde de l'électron dans le cas d'un donneur peu profond est étendue aux plus proches mailles voisines. Dans les semi-conducteurs, un exciton peut aussi être modélisé comme un atome d'hydrogène, avec typiquement une étendue plus grande de la fonction d'onde électronique (exciton de Wannier). Deux atomes d'hydrogène peuvent interagir pour former une molécule de dihydrogène  $H_2$ .

L'interaction principale est le recouvrement des fonctions d'onde électroniques et une réduction de l'énergie du système par rapport aux atomes individuels. Comme pour la molécule de  $H_2$ , chaque électron subit le champ mutuel des deux charges positives (donneur ionisé et le trou de l'exciton). L'interaction dipôle-dipôle est plus faible et ne joue pas de rôle important dans ce cas (l'interaction dipôle-dipôle est responsable des forces de Van der Waals, qui ne peuvent former  $H_2$  dans l'état fondamental). C'est la raison pour laquelle la formation de ce complexe exciton-donneur est difficile à décrire numériquement. C'est un système quantique à 4 particules, qui dépend fortement des masses effectives des électrons et des trous, de l'interaction coulombienne entre eux, des états de spin etc... En bref, cette interaction met en jeu vraisemblablement un mélange d'interactions et d'effets quantiques. Dès lors, on peut comprendre pourquoi la description détaillée de la dynamique de ces processus s'avère actuellement inaccessible. Les propriétés de cette interaction n'en sont pas moins spectaculaires.

La mesure de spectres d'émission à basse température permet de mesurer certaines énergies de localisation et d'en déduire, sous certaines conditions, l'identité chimique du défaut  $D^0$  responsable de la capture de l'exciton libre FX. Dans le cas de ZnO en particulier, un certain nombre de pics  $I_x$  (la notation consacrée aux différents pics  $D^0X$ , où  $x$  est associé à un pic (une impureté) particulier) n'ont pas été assignés. L'assignation de ces pics dépasse le cadre de ce travail. L'aspect dynamique de l'émission associée à l'exciton  $D^0X$  a aussi été étudié par plusieurs équipes. La durée de vie de la luminescence obtenue dans ces études est en général courte, comprise entre 50 et 400 ps. Ces résultats ont été en particulier interprétés par le modèle de *Force d'oscillateur Géante*, qui avait été utilisé dans un premier temps pour l'étude des spectres d'absorption excitonique dans les semi-conducteurs. Néanmoins, l'utilisation de ce modèle soulève de nombreuses questions, que ce soit du point de vue du concept lui-même, mais aussi de ses implications quant à la dynamique de recombinaison de l'exciton lié. À notre avis, il n'est pas nécessaire du tout de faire appel à ce concept.

Les spectres d'émission de la luminescence ultraviolette, excitonique, ont été tout d'abord mesurés en fonction de la température (15–300 K) et du mode d'excitation UV (excitation à un photon) et IR (excitation à trois photons), pour une fluence définie comme faible, dans le cas du mono-cristal de ZnO puis pour des NP d'environ  $40 \times 6 \times 6$  nm. Les premières mesures effectuées ont permis de retrouver les différents résultats obtenus lors d'études antérieures sous excitation à un photon UV (4,66 eV), avec un spectre d'émission à température ambiante se présentant sous la forme d'une bande large centrée à 3,29 eV, de largeur à mi-hauteur 90 meV. En revanche, sous excitation IR, le spectre est décalé vers les basses énergies d'environ 160 meV par rapport au cas UV, avec un maximum d'émission autour de 3,13 eV. Les mesures à plus basse température mettent en évidence sous excitation IR que l'émission associée à l'exciton libre FX n'est pas détectée, et ce à toute température. Cette absence d'émission est responsable du décalage en énergie présent entre

l'émission sous excitation UV et IR à température ambiante. Ce résultat est nouveau. Le spectre d'émission à basse température est structuré en plusieurs bandes assez étroites pour certaines, issues de l'interaction des porteurs de charge et/ou des excitons libres avec le cristal. Outre la bande d'émission intense due à l'exciton DX à 3,36 eV, l'origine de la bande à 3,31 eV, habituellement nommée « bande A » dans la littérature, sujette à débat, a pu être vraisemblablement précisée. En effet, dans le cas IR, l'absence d'émission de l'exciton FX nous a conduit à éliminer de façon probable la possibilité d'une réplique phononique (phonon TO) de l'exciton libre. De plus, l'hypothèse souvent envisagée auparavant d'une réplique phononique associée à un phonon LO ne tient pas, l'énergie de cette émission étant d'au moins 10 meV supérieure à l'énergie attendue dans ce cas. La meilleure hypothèse actuelle semble donc en faveur d'une bande notée AX due à la désexcitation radiative d'un exciton plus fortement lié sur un défaut accepteur  $A^0$ . L'évolution de cette bande avec la température peut être comprise dans ce cadre de compétition avec la grande stabilité de DX à basse température. Par contre, du fait d'une énergie de liaison plus grande (60 meV environ) l'exciton AX est alors stable à haute température et son émission est présente jusqu'à température ambiante.

L'absence d'émission de FX sous excitation IR nous a conduit à proposer un mécanisme de formation de DX sans le passage nécessaire par l'exciton FX. Dans ce cas, la création des porteurs de charge s'effectue de façon séquentielle, par l'intermédiaire d'un défaut profond  $V$  situé dans le gap. Grâce à la présence de ce défaut profond, il est possible de décorrélérer la création de l'électron de celle du trou, permettant la capture séparée des porteurs par les défauts peu profonds, et ainsi la formation de DX et AX sans passer par la formation de FX. Ce mécanisme est prometteur, mais il est difficile d'en tirer des enseignements sur les différentes émissions, surtout en raison du nombre assez élevé de paramètres libres introduits (les taux de réaction notamment). Des efforts doivent être poursuivis dans le but de fixer, ou au moins estimer la valeur des différents paramètres à notre disposition. L'autre inconnue est la nature du défaut profond participant au mécanisme, plusieurs possibilités pouvant être envisagées.

Dans ces conditions, les calculs numériques donnent l'évolution temporelle des populations des états pris en compte dans ce mécanisme. Leur analyse est complexe encore actuellement et nécessite des travaux supplémentaires en particulier également en ce qui concerne la première étape de l'ionisation du défaut  $V$  par un ou deux photons. Le résultat le plus important actuellement est la tendance obtenue dans l'évolution des populations intégrées des excitons DX et FX dans les deux cas IR et UV en fonction de la densité d'excitation.

En effet, les mesures en fonction de l'énergie d'excitation mettent en évidence une évolution superlinéaire de l'intensité de luminescence des différentes bandes avec la densité d'excitation, pour les deux modes d'excitation UV et IR. Ces résultats, bien que surprenants, sont en accord avec certaines études, menées sur différents semi-conducteurs, et sont le signe de la présence d'un mécanisme complexe, reliant la création et l'évolution des excitations dans le cristal, et la relaxation radiative des excitons. Une investigation plus fine de l'évolution de l'intensité de luminescence à basse température met en lumière la présence d'une émission proche de celle de l'exciton DX (environ 3 meV du côté des grandes longueurs d'onde), dont l'exposant  $k$ , quantifiant l'augmentation de l'intensité de luminescence, est le plus élevé de toutes les émissions présentes dans le spectre. Du fait des limites de résolution du

spectromètre, il ne nous est pas possible d'assigner définitivement l'origine de cette émission.

Le mécanisme séquentiel proposé aboutit également, dans des conditions fixées quant aux paramètres de chaque étape, des variations des populations FX et DX superlinéaires dans le cas UV et « super-cubique » pour le cas IR. La tendance intéressante est ici que dans une région de densité d'excitation raisonnable ( $10^{16}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ ) les populations d'excitons FX et DX peuvent atteindre des valeurs comparables voire dominante pour FX dans le cas UV, alors que dans le cas IR la population d'excitons DX semble dominer celle de FX dans toute la gamme de densités d'excitation considérée. Les simulations doivent être poursuivies afin de confirmer ou non ce type de démarche.

Des mesures de spectres de luminescence ont aussi été effectuées sur des NP<sup>5</sup> synthétisées par la technique LECBD<sup>6</sup>. Dans ces NP, le couplage entre les excitons et les phonons sont absents, aucune réplique n'étant visible dans les spectres. De plus, l'émission de l'exciton AX est elle aussi absente (ou au mieux très faible). L'hypothèse retenue est que la proximité de la surface dans les NP, déstabilisante pour les excitons, atténue le couplage avec les phonons, au point de le rendre inefficace. La taille réduite du système peut aussi jouer en défaveur de l'implantation de défauts accepteurs, diminuant leur concentration au point de faire disparaître la bande AX. Néanmoins, des mesures effectuées pour des NP plus petites synthétisées par une autre technique montrent la présence de AX. Il est par conséquent nécessaire de prendre en compte la technique de synthèse dans l'interprétation des résultats obtenus.

Les mesures de cinétiques de luminescence résolues spectralement à fluence d'excitation contrôlée ont fait l'objet du chapitre IV. Dans le cas de l'excitation à un photon UV, le maximum de densité d'excitation est atteint en surface. Dans ce cas, l'interaction avec la surface doit être plus facilement observable que sous excitation à 3 photons IR où le profil est homogène dans le volume du solide. La mesure des cinétiques à température ambiante illustre bien ce fait :

- Sous excitation UV, la cinétique possède deux composantes, une de 300 ps, et une de 3 ns. La composante rapide est la manifestation de l'interaction avec la surface et les couches superficielles, déstabilisant les excitons trop près de celle-ci.
- La composante plus rapide est absente sous excitation à 3 photons IR, la cinétique se résumant à une seule exponentielle de 11 ns de durée de vie.

À basse température (15 K), à la longueur d'onde d'émission de l'exciton DX, nous avons mesuré la durée de vie radiative de cet exciton. Elle est monoexponentielle avec une temps caractéristique de 1,5 ns sous excitation IR, et présente un temps de montée de 350 ps, signe que certaines étapes de la formation de DX ne sont pas instantanés. Sous excitation UV, à faible densité d'excitation le déclin de luminescence mesuré présente outre une décroissance exponentielle de 0,85 ns, une composante plus rapide sans temps de montée, de durée de vie 300 ps. Elle est essentiellement attribuée aux effets d'accélération de la cinétique par des désexcitations induites par la surface et les couches superficielles dans lesquelles les excitons FX sont fragilisés et les excitons DX très instables. Néanmoins, nous concluons que la durée de vie radiative des excitons DX est de l'ordre de la nanoseconde à 15 K dans ZnO

5. Nano-Particule(s)

6. Low Energy Cluster Beam Deposition

mono-cristallin. L'évolution de la durée de vie radiative de l'exciton DX en fonction de la température ainsi que celle de l'exciton FX (quand son émission est visible, ce qui restreint au cas UV) montre un comportement « anormal » dans le sens où elle augmente avec l'élévation de la température. Les mesures des déclins de FX et DX sous excitation UV aux températures intermédiaires de 70 et 100 K donnent ici des durées de vie quasi-identiques. Ce comportement traduit l'importance de la dynamique de relaxation couplée des deux excitons FX et DX à prendre en compte. À basse température, la quasi-totalité des excitons libres est capturée par les défauts  $D^0$ . Dès que la température s'élève, la durée de vie thermique de DX diminue fortement, le nombre d'excitons libres devenant ainsi de plus en plus important. La durée de vie radiative de l'émission associée à FX augmente donc progressivement pour tendre vers sa durée de vie à température ambiante, où la capture par  $D^0$  n'a plus lieu. La durée de vie de l'émission associée à DX mesurée est alors contrôlée par celle de FX, le processus de capture de FX pour former DX pouvant avoir lieu tant que des FX sont présents.

Nous avons tenté pour la première fois à notre connaissance une simulation cinétique par des équations de taux du comportement dynamique des populations DX et FX liées par la présence de  $D^0$ . L'interaction entre le défaut et l'exciton libre, ainsi que les durées de vie intrinsèques des deux populations, sont prises comme des paramètres. L'ensemble des résultats sur les variations temporelles de ces deux populations pour différents flux incidents indiquent que ce modèle simple ne peut pas décrire suffisamment la dynamique du système. La question de la « force » de l'interaction entre FX et  $D^0$  est également discutée et pose toujours quelques problèmes de fond.

Les déclins de luminescence des autres émissions AX, TES et répliques phononiques LO de DX ont également été mesurées sous excitation IR et UV. Ils présentent tous une durée de vie radiative du même ordre, de l'ordre de 1,5 ns, avec dans le cas UV une très faible influence de la surface. Nous pouvons noter que le déclin de l'émission TES dans le cas IR présente également un temps de montée caractéristique de l'état initial DX (seul l'état final du défaut  $D^0$  est différent).

En ce qui concerne la « bande A », interprétée dans notre hypothèse par l'émission de l'exciton AX, le déclin mesuré pour les deux modes d'excitation sont du même ordre (4,5 ns sous excitation IR, 3,2 ns sous excitation UV) entre 70 et 100 K, mais avec un faible effet d'accélération dans le cas UV. La durée de vie de la réplique AX-1LO possède également une durée de vie du même ordre dans ce domaine de température.

En ce qui concerne les NP, du fait de leur taille réduite ( $40 \times 6 \times 6$  nm), les effets de surface sont très importants. Ils se manifestent par une forte accélération des déclins observés par rapport au cristal, et ce sous excitation UV et IR. Du fait de ces effets très importants, il est difficile d'obtenir des informations sur la dynamique de relaxation des excitons dans les NP. Ainsi, quel que soit le mode d'excitation utilisé, la cinétique de luminescence de l'exciton lié à basse température est très rapide (150 ps), sans doute limitée par la résolution temporelle de notre détection.

Enfin, nous avons mesuré les cinétiques de luminescence de l'exciton DX sous forte densité d'excitation UV. Pour une densité de l'ordre de  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, nous observons une très forte accélération de la cinétique de luminescence, pouvant être une manifestation de l'interaction entre excitons. Deux hypothèses ont été envisagées :

— Du fait de la proximité entre les excitons, ils peuvent interagir entre eux. Cette

interaction déstabilisante pour l'exciton a pour conséquence une diminution de sa durée de vie,

- Pour une forte densité d'excitation, un défaut peut potentiellement piéger plusieurs excitons libres, formant des complexes multi-excitons piégés. Du fait du nombre important de porteurs de charge autour du défaut, la durée de vie de l'édifice s'en trouve diminuée.

Les deux hypothèses exposées ci-dessus permettent de comprendre l'allure de la cinétique de luminescence de DX pour ces densités d'excitation. Par contre, la discrimination entre ces deux phénomènes est hors de notre portée, la présence des complexes ne devenant claire dans les spectres uniquement avec une résolution meilleure que la notre (1,8 meV). Nous avons utilisé la technique de mélange de fréquences dans le but de résoudre les premiers instants de la cinétique de luminescence. Du fait des densités d'excitation très élevées (estimées de l'ordre de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) de nombreux processus de relaxation sont présents, rendant l'interprétation de la cinétique très ardu. Les mêmes mesures ont été effectuées sur les NP, mettant en évidence les limites de notre système de détection de cinétiques, aucune modification de celle-ci n'ayant été détectée contrairement au cas du cristal. Du fait de la complexité des interprétations possibles dans ces régimes d'excitation, nous ne pouvons pas aller plus en avant à l'heure actuelle.

Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous avons effectué pour la première fois à notre connaissance des mesures spectrales et dynamiques par excitation X (environ 1 keV) et VUV (20–50 eV). Dans le cas VUV, la profondeur de pénétration est très faible, de l'ordre de 20 nm. Le faible nombre de photons VUV par impulsion (environ  $10^5$ ) a pour conséquence un signal de luminescence beaucoup plus faible dans ces conditions même à basse température, les répliques phononiques et l'émission AX n'étant pas détectées. Les effets de surface importants induisent une très forte accélération de tous les déclin de luminescence à basse température pour le cristal et les NP. Les possibles interactions entre les excitations secondaires potentiellement très proches sont aussi susceptibles de participer à l'accélération des déclin de luminescence. Il est néanmoins impossible dans ce cas de séparer la contribution de deux processus à cette accélération.

L'excitation par des photons de 950 et 1100 eV avait un but plutôt exploratoire afin d'obtenir les premières informations sur la dynamique excitonique dans ces conditions, et de tenter d'observer un effet de la présence d'une bande de cœur (la bande 2p du zinc) sur la luminescence. Cette bande étant située à environ 1030 eV, nous avons effectué des mesures de spectres d'émission et de déclin de luminescence de l'émission non résolue DX/FX par une excitation en-dessous et au-dessus du seuil à différentes températures. Les résultats obtenus concernant les déclin de luminescence sont certes nouveaux mais également surprenants et inattendus. En dessous du seuil 2p, entre 15 et 200 K, les déclin présentent une allure dont l'évolution peut être comprise par l'évolution en fonction de la température des populations FX et DX. À 15 K, le déclin obtenu est quasi-exclusivement celui de l'exciton lié DX et ses caractéristiques ont été trouvées proches du déclin mesuré sous excitation IR. Ce résultat est inattendu et à notre avis très intéressant. Il signifie que pour ces deux modes d'excitation les conditions favorables à la formation d'un exciton DX sont très proches. L'évolution avec la température se comprend par une instabilité accrue de l'exciton DX au profit de FX avec l'élévation de température.

Il apparaît aux temps courts une composante supplémentaire de temps carac-

téristique 300 ps indépendant de la température. Elle est due à d'éventuels effets de surface mais également aux effets de relaxation des électrons primaires et de relaxation Auger de tous les niveaux de cœur accessibles à cette énergie. Pour une excitation au-dessus du seuil, l'essentiel des résultats précédents persiste avec une contribution plus importante de la composante rapide et de ses effets. Ceci est interprété par le rôle plus important des électrons Auger de par la présence de canaux de relaxation supplémentaires dus à la possibilité d'excitation du trou de cœur 2p, ainsi que par la modification de la distribution d'excitations primaires consécutives à la modification du coefficient d'absorption entre les deux énergies de photon exciteur. Ceci est en accord avec des calculs préliminaires effectués à l'aide du code GEANT4 qui prévoit environ deux fois plus d'électrons Auger dans le cas d'une excitation au-dessus du seuil 2p.

Parmi l'ensemble des résultats présents dans ce travail, certains apportent quelques réponses nouvelles et plus précises que celles dont nous disposions auparavant. Le contrôle de certains paramètres expérimentaux comme la fluence d'excitation est crucial ici. L'utilisation de photons UV même à basse densité d'excitation introduit d'emblée des déclins de luminescence non exponentiels par la présence d'une composante rapide. C'est une des raisons pour lesquelles la durée de vie radiative de DX a si souvent été trouvée plus faible voire beaucoup plus faible. Nous insistons ici sur le fait que la mesure de tels déclins avec une résolution spectrale certes moyenne (1,8 meV) sont très longues (plusieurs heures). La cadence de la source laser (1 kHz) est ici très contraignante. Nos tentatives de simulation ont montrées que des étapes importantes n'ont pas été prises en compte, ou pas correctement. Enfin, les conclusions auxquelles conduisent les résultats issus de l'excitation X, très inattendus, laissent entrevoir quelques directions très intéressantes à suivre sur les propriétés spécifiques de la zone du solide dans laquelle les conditions les plus favorables à la formation de DX sont réalisées.

Il persiste tout de même à notre avis des interrogations légitimes et importantes sur la nature es défauts  $D^0$  et  $A^0$ , leur concentration, et les propriétés de l'interaction entre FX et le défaut  $D^0$ .

## Perspectives

Plusieurs améliorations peuvent être apportées à cette étude. Du point de vue expérimental, le principal point faible du dispositif de mesure des spectres et cinétiques de luminescence provient du taux de répétition du laser (1 kHz). À cause de ce taux, le taux de comptage des photons de luminescence doit être très faible pour limiter les distorsions de la cinétique mesurée. Il s'en suit que la mesure d'une cinétique de luminescence prend plusieurs heures pour obtenir une statistique raisonnable mais pas excellente. Une amélioration importante consiste à utiliser un laser dont la cadence est plus élevée. Dans le laboratoire, la chaîne laser Solstice, basée sur une technologie à base d'amplificateurs à fibre dopée ytterbium possède un taux de répétition de 100 kHz. Avec un taux de répétition 100 fois plus important, les gains en termes de temps d'acquisition et de statistique sont très importants, et indirectement en terme de stabilité du dispositif expérimental durant l'acquisition. Il devient ainsi possible d'effectuer des séries de mesures de cinétiques avec de bien meilleures statistiques en fonction des paramètres expérimentaux. Cette chaîne laser émet à 1030 nm (1,204 eV), nous ne nous attendons pas à des modifications

importantes des phénomènes observés par rapport à une excitation à 800 nm (1,55 eV). De même, la troisième harmonique du champ laser à 1030 nm se situe à 343 nm (3,61 eV).

Nous avons montré dans ce manuscrit que le dispositif de mesures de cinétiques par le mélange de fréquences entre l'impulsion laser et la luminescence possède des points faibles importants, en premier lieu une sensibilité très limitée, du fait de l'utilisation d'un effet non linéaire. Une amélioration possible consiste à tourner le front d'onde de l'impulsion laser sans modifier son front de phase à l'aide d'un prisme, dans le but faire coïncider les fronts d'onde des deux faisceaux. Ainsi, le rendement de génération de la somme de fréquences entre l'impulsion laser et la luminescence sera plus important, augmentant de fait la sensibilité du dispositif.

Les informations sur l'absorption dans les queues de Urbach à basse température (inférieure à 77 K) ne sont pas disponibles actuellement. Il persiste à notre avis un doute sur la cause de l'absence de l'émission de l'exciton libre FX dans le cas d'une excitation IR. Il est nécessaire de tenter d'évaluer si à basse température des différences importantes d'absorption du rayonnement émis par DX et FX sont possibles. Ceci est gouverné par le recouvrement entre la bande d'absorption et d'émission de chaque exciton, celles correspondant à l'exciton DX étant plus étroites.

Du point de vue de la modélisation, nous avons exposé dans ce manuscrit un modèle complexe de formation des porteurs de charge, ces porteurs pouvant être ensuite capturés par les défauts présents à l'origine des excitons DX ou former des excitons FX. Du fait du nombre de réactions et des taux associés, nous avons dû supposer une valeur arbitraire pour chacune de ces constantes. La suite du travail consiste à étudier l'influence des différents paramètres du modèle sur la dynamique de relaxation des excitons FX et DX (et potentiellement AX aussi), tout en implémentant les effets de l'augmentation de la température sur ces dynamiques (le modèle actuel supposant que  $T = 0$  K). Une autre piste d'amélioration consiste à prendre en compte, dans le cas de l'excitation par des photons de grande énergie, les processus de relaxation des électrons possédant une grande énergie cinétique. Le code GEANT4, utilisé pour modéliser la relaxation des électrons primaires et Auger excités par des photons X, ne permet pas de modéliser de façon satisfaisante la totalité de la dynamique de relaxation des excitations dans le solide. L'ajout de ces processus pourrait permettre, à terme, de modéliser la luminescence de ZnO, excitée par des photons X.

---

## ANNEXE A

---

# DÉVELOPPEMENT DES CONDITIONS D'ACCORD DE PHASE POUR LA SOMMATION DE FRÉQUENCES

---

Dans cette annexe nous allons développer les calculs permettant d'obtenir la formule donnant l'indice que doit voir l'onde somme pour que l'accord de phase soit satisfait.

### A.1 Rappel des conditions d'accord de phase

Nous commençons par rappeler les conditions d'accord de phase pour la sommation de fréquences entre deux faisceaux monochromatiques :

$$\omega_p + \omega_l = \omega_s \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{k}_p + \mathbf{k}_l = \mathbf{k}_s \quad (\text{A.2})$$

avec  $\omega_i$  les fréquences angulaires des trois faisceaux, et  $\mathbf{k}_i$  les vecteurs d'onde. Ces conditions d'accord de phase permettent de déterminer quel angle appliquer au cristal non-linéaire pour générer efficacement l'onde somme.

Dans le cas où les faisceaux sont colinéaires entre eux, la deuxième condition ne fait intervenir que l'indice que voient les trois ondes dans le cristal. Si maintenant les faisceaux incidents ne sont plus colinéaires entre eux, un degré de liberté supplémentaire apparaît. La figure A.1 rappelle les différents angles qu'il est nécessaire de prendre en compte pour décrire correctement le problème. Nous nous plaçons dans le cas où les trois faisceaux sont contenus dans un plan, le plan parallèle à la table optique dans notre cas.

### A.2 Conditions d'accord de phase sur les vecteurs d'onde

Nous nous plaçons dans le repère tel que le vecteur d'onde associé à l'onde somme est confondu avec l'axe x. Projetons les vecteurs d'onde sur ces axes. La condition

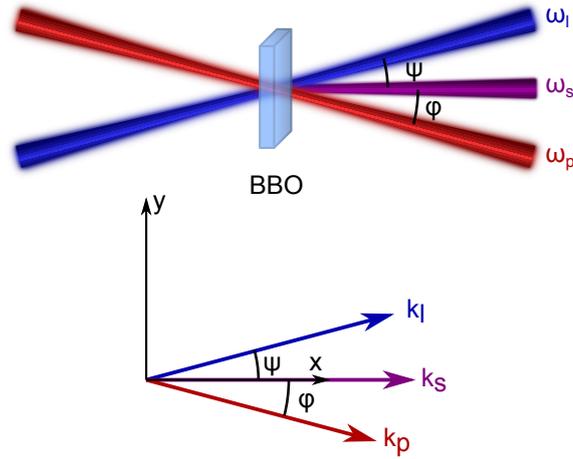


FIGURE A.1 – Schéma représentant la somme de fréquences entre un faisceau de fréquence  $\omega_p$  et un faisceau de fréquence  $\omega_l$  pour générer un faisceau de fréquence  $\omega_s$ . L'axe optique du cristal se situe dans le plan  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  contenant les trois faisceaux.

sur  $\mathbf{k}$  se coupe en deux :

$$k_p \cos \phi + k_l \cos \psi = k_s \quad (\text{A.3})$$

$$-k_p \sin \phi + k_l \sin \psi = 0 \quad (\text{A.4})$$

où  $k_p$  est relié à l'onde laser,  $k_l$  à la luminescence, et  $k_s$  à l'onde somme.

L'équation A.4 permet de donner une relation liant les angles  $\phi$  et  $\psi$  :

$$\phi = \arcsin \left( \frac{k_l}{k_p} \sin \psi \right) \simeq \frac{k_l}{k_p} \psi \quad (\text{A.5})$$

La deuxième partie de l'équation suppose que les angles utilisés sont petits. Cette approximation reste valide tant que les deux faisceaux ne font pas un angle de plus de 15 degrés. En injectant la relation ci-dessus dans la première équation, il vient :

$$k_s = k_l \cos \psi + k_p \cos \left( \arcsin \left( \frac{k_l}{k_p} \sin \psi \right) \right) \quad (\text{A.6})$$

En utilisant la relation  $\cos x \simeq 1 - \frac{x^2}{2}$ , la relation devient :

$$\begin{aligned} k_s &= k_l \left( 1 - \frac{\psi^2}{2} \right) + k_p \left( 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{k_l}{k_p} \psi \right)^2 \right) \\ &= k_l + k_p - \psi^2 \frac{k_l}{2} \left( 1 - \frac{k_l}{2k_p} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Nous retrouvons la somme  $k_l + k_p$  provenant de l'accord de phase colinéaire, avec une déviation parabolique en fonction de l'angle  $\psi$  entre le faisceau laser et le faisceau somme.

Expérimentalement, nous nous plaçons dans le cas où les deux faisceaux incidents ont un angle de 10 degré. L'approximation utilisée est valide.

### A.3 Détermination de l'angle d'accord de phase

Il faut maintenant trouver l'angle dans lequel positionner le cristal pour satisfaire la relation trouvée précédemment. Nous voulons que l'accord de phase soit de type I. Les deux ondes incidentes seront de polarisation ordinaire.

Il est à noter que la partie provenant de la luminescence ne possède pas d'axe de polarisation préférentiel a priori. Nous perdons une partie des photons de luminescence, ce qui entraîne une diminution du rendement de sommation, et donc une diminution de l'intensité du signal.

La polarisation de l'onde de somme sera extraordinaire. C'est donc sur l'indice vu par cet onde que nous pouvons travailler. Nous travaillons avec un cristal de BBO, un cristal uniaxe. L'indice en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'axe optique du cristal et le vecteur d'onde de l'onde extraordinaire est donné par l'équation de Fresnel :

$$\frac{1}{n^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (\text{A.8})$$

Nous voulons déterminer l'angle  $\theta$  à partir des différents indices  $n$ ,  $n_o$  et  $n_e$ . Pour simplifier l'expression, nous posons  $\alpha_o = n_o^{-2}$ ,  $\alpha_e = n_e^{-2}$  et  $\alpha = n(\theta)^{-2}$ . La relation devient :

$$\alpha_o \cos^2 \theta + \alpha_e \sin^2 \theta - \alpha = 0 \quad (\text{A.9})$$

En jouant avec les fonctions trigonométriques, on obtient la relation :

$$\tan^2(\theta) = - \left( \frac{\alpha_o - \alpha}{\alpha_e - \alpha} \right) \quad (\text{A.10})$$

Dans le cas du BBO, on a l'inégalité  $n_o > n(\theta) > n_e$ , c'est à dire  $\alpha_o < \alpha < \alpha_e$ . Il s'ensuit que la parenthèse est négative. Le membre de droite de l'égalité est positif, il existe donc deux solutions réelles :

$$\tan(\theta) = \pm \sqrt{- \left( \frac{\alpha_o - \alpha}{\alpha_e - \alpha} \right)} \quad (\text{A.11})$$

ce qui implique

$$\theta = \arctan \left( \pm \sqrt{- \left( \frac{\alpha_o - \alpha}{\alpha_e - \alpha} \right)} \right) \quad (\text{A.12})$$

Les deux solutions sont symétriques l'une de l'autre par rapport à l'axe optique. Cette propriété provient du fait que l'ellipsoïde des indices dans un cristal uniaxe possède une symétrie de révolution par rapport à l'axe optique.

Connaissant la valeur des trois indices aux différentes longueurs d'onde par les équations de Sellmeier pour les deux indices du BBO [Eimerl 87, Nikogosyan 91] :

$$n_o(\lambda) = 2,7405 + \frac{0,0184}{\lambda^2 - 0,0179} - 0,0155\lambda^2$$

$$n_e(\lambda) = 2,3730 + \frac{0,0128}{\lambda^2 - 0,0156} - 0,0044\lambda^2$$

Nous pouvons déterminer l'angle d'accord de phase pour générer la somme de fréquences à partir du faisceau infrarouge et de la luminescence.

## A.4 Application au cas de la luminescence de ZnO

Dans le cas de la luminescence excitonique de ZnO, la longueur d'onde d'émission de l'exciton lié (l'émission a plus intense à 15 K, voir chapitre III) se situe à 368 nm (3,365 eV). Nous supposons par commodité que le faisceau laser peut être représenté par un faisceau monochromatique de longueur d'onde 800 nm. L'angle entre le faisceau laser et la luminescence est de  $10^\circ$ . La première condition d'accord de phase permet de déterminer la longueur d'onde des photons générés, qui est de 252 nm. Du fait de la longueur d'onde des photons, il est nécessaire d'utiliser des optiques en silice UV. Nous pouvons déterminer ensuite grâce aux équations de Sellmeier les indices vus par les deux ondes incidentes.

Enfin, grâce aux relations A.12 et A.7, avec la définition du vecteur d'onde  $k(\omega) = \frac{2\pi n(\omega)}{\lambda}$ , nous obtenons l'angle d'accord de phase  $\theta = 52^\circ$ , entre l'axe optique du cristal de somme, et le faisceau laser.

## A.5 Considérations sur l'aspect impulsional des deux faisceaux

Dans le cas réel, les deux impulsions incidentes (laser et luminescence) ont une largeur spectrale non nulle. Dans le cas de la luminescence, cette largeur est extrêmement faible, nous pouvons par conséquent la négliger. Dans le cas de l'impulsion laser cependant, celle-ci n'est plus négligeable. Nous allons considérer uniquement les effets spectraux ici. L'impulsion laser possède un spectre centré à 800 nm, de largeur à mi-hauteur 40 nm. Du fait de la variation d'indice en fonction de la longueur d'onde, la condition d'accord de phase ne sera réalisée strictement que pour la longueur d'onde centrale. Le signal de mélange résultant sera la sommation de toutes les contributions aux différentes longueurs d'onde. Commençons par considérer un spectre plat et très large pour l'impulsion laser, de manière à ne considérer que l'effet dû au désaccord de phase entre les trois ondes. Le signal résultant s'écrit :

$$I_{\omega_p+\omega_l} \propto \text{sinc}(\Delta k L)$$

où  $L$  est la longueur de milieu traversé, et  $\Delta k = k_s(\omega_p, \omega_s) - k_p(\omega_p) - k_l$  est le désaccord de phase entre les trois ondes, dû à la variation de l'indice de réfraction suivant la longueur d'onde. Le spectre obtenu dépend à la fois de l'angle entre les deux faisceaux, mais aussi de l'indice vu par les ondes.

Le signal réel avec le spectre du laser correspond à la convolution entre le spectre laser et la réponse en sinus cardinal. Il existe une limite spectrale de conversion, qui fait qu'une partie du spectre de l'impulsion incidente ne sera pas utilisé. Cette limite introduit aussi une limite de résolution temporelle, par le biais de la transformée de Fourier de la réponse spectrale. Dans cette optique, il est possible de montrer que l'élargissement temporel de la résolution par l'angle entre les deux faisceaux est un critère limitant plus fort que l'acceptance spectrale du processus.

La résolution temporelle expérimentale mesurée est de 400 fs (voir chapitre II), suffisante pour mesurer les dynamiques se trouvant dans le temps de montée de la luminescence.

---

## ANNEXE B

---

# RÉSOLUTION DES ÉQUATIONS CINÉTIQUES POUR UN MODÈLE DE RELAXATION AVEC PRÉSENCE DE PROCESSUS NON RADIATIFS

---

Dans cette annexe sont présentés les calculs complets permettant de résoudre les équations du modèle cinétique de déclin des populations soumises à des voies de relaxation non radiatives (voir chapitre I, section I.6.4).

Les deux premiers modèles abordés dans le chapitre I, décrivant un système à trois niveaux, ont l'avantage d'être très simples. Il est possible de complexifier ces modèles en décrivant de manière plus élaborée les différents mécanismes de relaxation. Dans l'article de A.N. Vasil'ev [Vasil'ev 08], l'auteur décrit la relaxation d'une population soumise en plus à un canal de désexcitation non radiatif, de type extinction. Ce type d'extinction peut se produire par interaction avec des états situés en surface, mais aussi dans le volume du cristal. Enfin, sous une intense excitation, les excitons peuvent se trouver suffisamment proches les uns des autres pour permettre une interaction entre elles, généralement non radiative.

### B.1 Description des équations cinétiques

Dans son modèle, l'auteur utilise une description de la relaxation d'une population d'excitations à l'aide d'équations cinétiques. Ces équations sont au nombre de trois :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - D_n \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) = -\frac{n(\mathbf{r}, t)}{\tau_n} - \frac{4\pi}{\tau_r} n(\mathbf{r}, t) c(\mathbf{r}, t) I(t) \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - D_c \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) = -\frac{c(\mathbf{r}, t)}{\tau_c} - \frac{4\pi}{\tau_r} n(\mathbf{r}, t) c(\mathbf{r}, t) I(t) \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial g(r, t)}{\partial t} - (D_n + D_c) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial g(r, t)}{\partial r} = -\frac{1}{\tau_n} K(r) g(r, t), \quad (\text{B.3})$$

$$I(t) = \int_0^\infty K(r) g(r, t) r^2 dr$$

L'équation B.1 régit l'évolution de la populations d'excitation dont un canal de relaxation est radiatif. Dans notre cas à nous il s'agit par exemple de la population

d'excitons libres dans le cristal. Le terme de diffusion  $D_n \nabla^2 n(\mathbf{r}, t)$  est en général négligé dans le but de trouver des solutions analytiques au problème. Dans le membre de droite, le premier terme correspond à la relaxation radiative de la population  $n(\mathbf{r}, t)$  avec un temps caractéristique  $\tau_n$ . Le deuxième terme correspond à l'interaction entre la population  $n(\mathbf{r}, t)$  et la population  $c(\mathbf{r}, t)$ , suivant une loi décrite par le terme  $K(r)$ .

L'équation B.2 régit l'évolution de la population  $c(\mathbf{r}, t)$ , jouant le rôle d'extincteur pour la population d'excitations  $n(\mathbf{r}, t)$ . Cette équation possède la même structure que la première, et possède ses propres paramètres  $D_c$  et  $\tau_c$ . Du fait du signe dans le deuxième terme de droite de l'équation, le modèle décrit une interaction dans lequel les deux populations perdent des individus par cette interaction supplémentaire.

L'équation B.3 régit l'évolution de la fonction de corrélation des populations  $n(\mathbf{r}, t)$  et  $c(\mathbf{r}, t)$ . La fonction de corrélation  $g(r, t)$  intervient dans l'expression de la fonction de distribution à deux populations  $f_{nc}(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t)g(r, t)$  et permet de décrire correctement l'interaction entre les deux populations à partir de la loi d'interaction  $K(r)$ .

Du fait de la description de l'interaction par la fonction de corrélation  $g(r, t)$ , ce modèle n'est valable que dans le cas où le libre parcours moyen des populations est plus faible que le rayon d'interaction entre populations. Dans le cas contraire, il n'est plus possible de décrire l'interaction par cette fonction. Nous supposons ici que nous sommes dans ce cas de figure.

Il est important de définir les conditions initiales pour les populations et la fonction de corrélation. Elles sont du type :

$$n(\mathbf{r}, 0) = N_0, \quad c(\mathbf{r}, 0) = C_0, \quad g(r, 0) = 1$$

Par la suite, nous négligerons les termes de diffusion lors de la résolution des équations. Le terme  $K(r)$  définit le type d'interaction par lequel s'effectue les transitions non radiatives. Dans notre cas, l'interaction est supposée de type dipolaire. Il s'en suit que  $K(r) = \left(\frac{R_{dd}}{r}\right)^6$ .  $R_{dd}$  désigne ici le rayon caractéristique d'interaction dipolaire entre les populations. Il s'agit ici d'un paramètre, dont l'ordre de grandeur est le nanomètre. Ce choix est motivé par le fait que les excitons sont des particules neutres, mais pouvant présenter un moment dipolaire induit sous l'effet d'un champ extérieur.

Deux cas particuliers d'interaction seront abordés ici. Le premier concernera l'interaction entre les excitations et une population d'extincteurs (les états de surface par exemple). Dans un second temps, l'interaction de la population d'excitation avec elle-même sera envisagée. Cela correspond au cas où la densité d'excitations créée est suffisamment grande pour que les excitations soient séparées d'une distance de l'ordre du nanomètre.

## B.2 Interaction des excitations avec une population d'extincteurs

Dans ce cas, nous posons deux hypothèses :

- La population d'extincteurs est stable. Cela correspond à prendre  $\tau_c \rightarrow \infty$
- La population d'extincteurs est bien plus importante que la population d'excitations. Cela correspond à négliger le terme comportant le produit des deux populations dans l'équation B.2.

Sous réserve de ces deux hypothèses, nous en déduisons que  $c(\mathbf{r}, t) = \text{cste} = C_0(\mathbf{r})$ . Le système d'équations devient dans ce cas :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n(\mathbf{r}, t)}{\tau_n} - \frac{4\pi}{\tau_n} n(\mathbf{r}, t) C_0(\mathbf{r}) \int_0^\infty K(r) g(r, t) r^2 dr \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial g(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_n} K(r) g(r, t) \quad (\text{B.5})$$

La solution de l'équation B.5 est de la forme  $g(r, t) = \exp\left(-\frac{K(r)}{\tau_n} t\right)$ . Le système d'équations devient :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n(\mathbf{r}, t)}{\tau_n} - \gamma(t) C_0(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.6})$$

$$\gamma(t) = \frac{4\pi}{\tau_n} \int_0^\infty K(r) \exp\left(-\frac{K(r)}{\tau_n} t\right) r^2 dr = \frac{4\pi^{3/2}}{6} \frac{R_{dd}^3}{\sqrt{t\tau_n}} \quad (\text{B.7})$$

Au final, la solution de l'équation B.6 s'écrit :

$$n(\mathbf{r}, t) = N_0(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \exp\left(-\frac{4\pi^{3/2}}{3} C_0(\mathbf{r}) R_{dd}^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right) \quad (\text{B.8})$$

## B.3 Interaction des excitations entre elles

Dans ce cas, nous n'utilisons pas l'équation B.2, et l'équation B.1 et B.3 deviennent :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n(\mathbf{r}, t)}{\tau_n} - \frac{4\pi}{\tau_n} n^2(\mathbf{r}, t) \int_0^\infty K(r) g(r, t) r^2 dr \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial g(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_n} K(r) g(r, t) \quad (\text{B.10})$$

L'équation B.9 devient :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{n(\mathbf{r}, t)}{\tau_n} - \frac{1}{2} \gamma(t) n^2(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.11})$$

La solution de l'équation B.10 est inchangée par rapport au paragraphe précédent. Au final, la solution de l'équation B.11 s'écrit :

$$n(\mathbf{r}, t) = N_0(\mathbf{r}) e^{-t/\tau_n} \left[ 1 + \frac{1}{2} N_0(\mathbf{r}) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{4\pi^{3/2}}{3} R_{dd}^3 \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right) \right]^{-1} \quad (\text{B.12})$$

La première partie (hors des crochets) représente la relaxation de la population d'excitations dans le cas où l'extinction est nulle (la partie entre crochet est égale à l'unité dans le cas l'interaction est nulle,  $R_{dd} = 0$ ). L'effet de l'interaction entre les excitations est de réduire la durée de la relaxation aux temps courts.

## B.4 Prise en compte du profil de la distribution d'excitations

Les solutions B.8 et B.12, aux deux types d'extinctions subies par la populations d'excitations ne prennent pas explicitement en compte le profil initial de la distribution d'excitations dans le matériau. Nous allons ici considérer deux cas simples. Le premier sera un profil d'excitation homogène dans la profondeur du cristal, soit  $N_0(\mathbf{r}) = \text{cste} = N_0$ . Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'excitation à 3 photons dans ZnO entraînait une distribution d'excitations dans le cristal pouvant être approximée par une constante. Nous sommes donc dans ce cas d'application du modèle pour toutes les expériences faites avec le faisceau IR. Dans ce cas, l'intégration suivant la profondeur dans l'échantillon est immédiate, et les formules B.8 et B.12 peuvent s'appliquer directement, à une constante près.

Le deuxième cas correspond à un milieu fortement absorbant. Le profil d'excitation à  $t = 0$  sera du type  $N_0(\mathbf{r}) = N_0 \exp(-\alpha z)$ , avec  $z$  la coordonnée de profondeur dans le cristal, et  $\alpha$  le coefficient d'absorption du cristal. Ce cas d'application du modèle sera typiquement toutes les expériences utilisant le faisceau UV pour l'excitation de l'échantillon. Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer une intégration suivant  $z$  pour obtenir le profil de déclin de la distribution d'excitations. Nous obtenons comme résultats les profils suivants :

- Dans le cas d'une interaction entre une excitation et un extincteur (équation B.8) :

$$I(t) = \frac{C}{\alpha\tau_n} \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \frac{1 - \exp\left(-C_0 \frac{4\pi^{3/2}}{2} R_{dd}^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)}{\frac{4\pi^{3/2}}{2} R_{dd}^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}} \quad (\text{B.13})$$

- Dans le cas d'une interaction entre deux excitations (équation B.12) :

$$I(t) = \frac{C}{\alpha\tau_n} \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \frac{\ln\left(1 + N_0 \frac{4\pi^2}{8} R_{dd}^3 \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)\right)}{\frac{4\pi^2}{4} R_{dd}^3 \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)} \quad (\text{B.14})$$

Ces deux équations permettent de décrire la cinétique de luminescence des excitations lorsqu'il y a interaction entre elles et une population d'extincteurs.

Pour utiliser une procédure d'ajustement des cinétiques de luminescence, ces fonctions sont simplifiées, notamment en rassemblant les différents paramètres.

Dans le cas où le milieu est peu absorbant, les fonctions seront :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \exp\left(-w \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right) \quad \text{pour le cas B.2} \quad (\text{B.15})$$

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \left(1 + w \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)\right)^{-1} \quad \text{pour le cas B.3} \quad (\text{B.16})$$

Dans le cas où le milieu est absorbant, les fonctions utilisées seront :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \frac{1 - \exp\left(-w \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)}{w \sqrt{\frac{t}{\tau_n}}} \text{ pour le cas B.2} \quad (\text{B.17})$$

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_n} \frac{\ln\left(1 + w \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)\right)}{w \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_n}}\right)} \text{ pour le cas B.3} \quad (\text{B.18})$$

avec  $w$  le paramètre d'extinction, et  $\tau_n$  le temps de déclin de l'espèce luminescente.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Arzhantsev 05] S. Arzhantsev & M. Maroncelli. *Design and characterization of a femtosecond fluorescence spectrometer based on optical Kerr gating*. Applied spectroscopy, vol. **59**, no. 2, pages 206–220, 2005. 74
- [Balcou 97] Philippe Balcou, Pascal Salières, Anne L’Huillier & Maciej Lewenstein. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A, vol. **55**, pages 3204–3210, Apr 1997. 60
- [Banks 99] P. S. Banks, M. D. Feit & M. D. Perry. *High-intensity third-harmonic generation in beta barium borate through second-order and third-order susceptibilities*. Optics letters, vol. **24**, no. 1, pages 4–6, 1999. 55
- [Belsky 95] A.N Belsky, P Chevallier, P Dhez, P Martin, C Pédrini & A.N Vasil’ev. *X-ray excitation of luminescence of scintillator materials in the 7–22 keV region*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, vol. **361**, no. 1–2, pages 384–387, 1995. 176
- [Belsky 96] A.N. Belsky, R.A. Glukhov, I.A. Kamenskikh, P. Martin, V.V. Mikhailin, I.H. Munro, C. Pedrini, D.A. Shaw, I.N. Shpinkov & A.N. Vasil’ev. *Luminescence quenching as a probe for the local density of electronic excitations in insulators*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. **79**, no. 0, pages 147–150, 1996. Proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. 176
- [Bergman 04] Leah Bergman, Xiang-Bai Chen, John L. Morrison, Jesse Huso & Andrew P. Purdy. *Photoluminescence dynamics in ensembles of wide-band-gap nanocrystallites and powders*. Journal of Applied Physics, vol. **96**, no. 1, page 675, 2004. 126
- [Bernussi 88] A. A. Bernussi, C. L. Barreto, M. M. G. Carvalho & P. Motisuke. *Photoluminescence of GaAs films grown by vacuum chemical epitaxy*. Journal of Applied Physics, vol. **64**, no. 3, pages 1358–1362, 1988. 25

- [Born 99] Max Born & Emil Wolf. Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. Cambridge University Press, October 1999. 56
- [Boyd 03] Robert W. Boyd. Nonlinear Optics. Academic Press, January 2003. 54, 56
- [Caglar 07] Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar & Fahrettin Yakuphanoglu. *Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films*. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. **67**, no. 3–4, pages 1113–1119, 2007. 91
- [Carlos 01] W.E. Carlos, E.R. Glaser & D.C. Look. *Magnetic resonance studies of ZnO*. Physica B : Condensed Matter, vol. **308–310**, no. 0, pages 976–979, 2001. International Conference on Defects in Semiconductors. 99
- [Chaney 71] Roy C. Chaney, Earl E. Lafon & Chun C. Lin. *Energy Band Structure of Lithium Fluoride Crystals by the Method of Tight Binding*. Physical Review B, vol. **4**, no. 8, pages 2734–2741, October 1971. 61
- [Chassaing 09] Pierre-Marie Chassaing. *Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009. 17, 18
- [Chen 98] Yefan Chen, D. M. Bagnall, Hang-jun Koh, Ki-tae Park, Kenji Hiraga, Ziqiang Zhu & Takafumi Yao. *Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire : Growth and characterization*. Journal of Applied Physics, vol. **84**, no. 7, page 3912, 1998. 45
- [Chen 11] S. L. Chen, W. M. Chen & I. A. Buyanova. *Slowdown of light due to exciton-polariton propagation in ZnO*. Physical Review B, vol. **83**, no. 24, June 2011. 134
- [Chen 12] S. L. Chen, J. Stehr, N. Koteeswara Reddy, C. W. Tu, W. M. Chen & I. A. Buyanova. *Efficient upconversion of photoluminescence via two-photon absorption in bulk and nanorod ZnO*. Applied Physics B, vol. **108**, no. 4, pages 919–924, September 2012. 94
- [Chen 13] S. L. Chen, W. M. Chen & I. A. Buyanova. *Dynamics of donor bound excitons in ZnO*. Applied Physics Letters, vol. **102**, no. 12, page 121103, 2013. 36, 37, 136, 155
- [Colley 87] P McL Colley & E C Lightowlers. *Calibration of the photoluminescence technique for measuring B, P and Al concentrations in Si in the range  $10^{12}$  to  $10^{15}$  cm $^{-3}$  using Fourier transform spectroscopy*. Semiconductor Science and Technology, vol. **2**, no. 3, page 157, 1987. 167
- [Constant 99] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin & P. Agostini. *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*. Phys. Rev. Lett., vol. **82**, pages 1668–1671, Feb 1999. 61

- [Cooper 88] Donald E. Cooper, J. Bajaj & P.R. Newman. *Photoluminescence spectroscopy of excitons for evaluation of high-quality CdTe crystals*. Journal of Crystal Growth, vol. **86**, no. 1–4, pages 544–551, 1988. 126, 127
- [Corkum 93] Paul B. Corkum. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. Physical Review Letters, vol. **71**, no. 13, page 1994, 1993. 58
- [de Walle 01] Chris G. Van de Walle. *Defect analysis and engineering in ZnO*. Physica B : Condensed Matter, vol. **308–310**, no. 0, pages 899–903, 2001. International Conference on Defects in Semiconductors. 97
- [Decremps 02] Frédéric Decremps, Julio Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, Jean-Claude Chervin & Alain Polian. *High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO*. Physical Review B, vol. **65**, no. 9, page 092101, February 2002. 17, 18, 26, 84, 88
- [Dem'yanets 08] L.N. Dem'yanets & V.I. Lyutin. *Status of hydrothermal growth of bulk ZnO : Latest issues and advantages*. Journal of Crystal Growth, vol. **310**, no. 5, pages 993–999, March 2008. 30, 31
- [Eimerl 87] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham & A. Zalkin. *Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate*. Journal of Applied Physics, vol. **62**, no. 5, pages 1968–1983, 1987. 215
- [Fallert 07] Johannes Fallert, Robert Hauschild, Felix Stelzl, Alex Urban, Markus Wissinger, Huijuan Zhou, Claus Klingshirn & Heinz Kalt. *Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals*. Journal of Applied Physics, vol. **101**, no. 7, page 073506, 2007. 87
- [Fedorov 08] N. Fedorov. *Luminescence résolue en temps de solides cristallins et de nano particules excités par des impulsions IR, UV et VUV femtosecondes d'intensité variable*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, October 2008. 61, 76
- [Ferray 88] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray & C. Manus. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **21**, no. 3, page L31, February 1988. 58
- [Fibich 00] Gadi Fibich & Alexander L. Gaeta. *Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides*. Optics Letters, vol. **25**, no. 5, pages 335–337, March 2000. 50
- [Fonoberov 06] Vladimir Fonoberov, Khan Alim, Alexander Balandin, Faxian Xiu & Jianlin Liu. *Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals*. Physical Review B, vol. **73**, no. 16, April 2006. 87, 126, 127

- [Frenkel 31a] J. Frenkel. *On the transformation of light into heat in solids. I.* Physical Review, vol. **37**, no. 1, page 17, 1931. 19
- [Frenkel 31b] J. Frenkel. *On the Transformation of Light into Heat in Solids. II.* Physical Review, vol. **37**, no. 10, pages 1276–1294, May 1931. 19
- [Girard 97] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén & I. Lindau. *Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy.* Surface Science, vol. **373**, no. 2-3, pages 409–417, March 1997. 13
- [Grabowska 05] J. Grabowska, A. Meaney, K. Nanda, J.-P. Mosnier, M. Henry, J.-R. Duclère & E. McGlynn. *Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems : Limiting effects on device potential.* Physical Review B, vol. **71**, no. 11, March 2005. 44
- [Guo 00] Lin Guo, Shihe Yang, Chunlei Yang, Ping Yu, Jiannong Wang, Weikun Ge & George K. L. Wong. *Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles : Preparation and optical properties.* Applied Physics Letters, vol. **76**, no. 20, page 2901, 2000. 44
- [Hamby 03] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopstein & G. Cantwell. *Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO.* Journal of Applied Physics, vol. **93**, no. 6, page 3214, 2003. 28, 83, 85, 86, 87, 89
- [Handschin 13] Charles Handschin. *Spectroscopie EUV résolue temporellement à l'échelle femtoseconde par imagerie de vecteur vitesse et génération d'harmoniques d'ordres élevés.* PhD thesis, Université de Bordeaux, July 2013. 59, 60
- [Hapiuk 06] Dimitri Hapiuk. *ZnO nanostructuré : étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées.* PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2006. 46, 160
- [Haynes 60] J.R. Haynes. *Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon.* Phys. Rev. Lett., vol. **4**, pages 361–363, Apr 1960. 2, 24
- [Henry 70] C. H. Henry & K. Nassau. *Lifetimes of bound excitons in CdS.* Physical Review B, vol. **1**, no. 4, page 1628, 1970. 37, 146
- [Higuet 10] Julien Higuet. *Etudes structurelles et dynamiques de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d'harmoniques d'ordre élevé.* PhD thesis, Université Bordeaux 1, October 2010. 59, 61
- [Hofmann 02] Detlev Hofmann, Albrecht Hofstaetter, Frank Leiter, Huijuan Zhou, Frank Henecker, Bruno Meyer, Sergei Orlinskii, Jan Schmidt & Pavel Baranov. *Hydrogen : A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide.* Physical Review Letters, vol. **88**, no. 4, January 2002. 25

- [Hsu 13] Hsu-Cheng Hsu, Hsin-Ying Huang, Martin O. Eriksson, Tsen-Fang Dai & Per-Olof Holtz. *Surface related and intrinsic exciton recombination dynamics in ZnO nanoparticles synthesized by a sol-gel method*. Applied Physics Letters, vol. **102**, no. 1, page 013109, 2013. 44
- [Hvedstrup Jensen 73] G. Hvedstrup Jensen & T. Skettrup. *Absorption edge and Urbach's rule in ZnO*. physica status solidi (b), vol. **60**, no. 1, pages 169–173, 1973. 91
- [Ichida 08] H. Ichida, S. Wakaiki, K. Mizoguchi, D. Kim, Y. Kanematsu & M. Nakayama. *Fast photoluminescence dynamics in ZnO thin films under high-density excitation conditions*. Journal of Luminescence, vol. **128**, no. 5, pages 1059–1061, 2008. 44
- [Ilin 13] Evgeniy S. Ilin, Samuel Marre, Véronique Jubera & Cyril Aymonier. *Continuous supercritical synthesis of high quality UV-emitting ZnO nanocrystals for optochemical applications*. Journal of Materials Chemistry C, vol. **1**, no. 33, page 5058, 2013. 109
- [Janotti 05] Anderson Janotti & Chris G. Van de Walle. *Oxygen vacancies in ZnO*. Applied Physics Letters, vol. **87**, no. 12, pages –, 2005. 97
- [Jung 02] S. W. Jung, W. I. Park, H. D. Cheong, Gyu-Chul Yi, Hyun M. Jang, S. Hong & T. Joo. *Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by metalorganic vapor phase epitaxy*. Applied Physics Letters, vol. **80**, no. 11, pages 1924–1926, 2002. 36
- [Kaminskii 70] A.S. Kaminskii & Ya.E. Pokrovskii. *Recombination Radiation of the Condensed Phase of Nonequilibrium Carriers in Silicon*. JETP letters, vol. **11**, no. 8, pages 255 – 257, 1970. 166
- [Kapustianyk 08] V. Kapustianyk, M. Panasiuk, G. Lubochkova, B. Turko, V. Rudyk, M. Partyka, R. Serkiz & D. Voznyuk. *Exciton spectra of the nanostructured zinc oxide*. J. of Phys. Studies, vol. **12**, no. 2, pages 2602–1, 2008. 44
- [Kittel 04] C Kittel. Introduction to solid state physics. Wiley-VCH, 8th edition, nov 2004. 17
- [Kohan 00] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan & Chris G. Van de Walle. *First-principles study of native point defects in ZnO*. Physical Review B, vol. **61**, no. 22, page 15019, 2000. 29
- [Koida 03] T. Koida, S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, T. Sota, Y. Segawa & H. Koinuma. *Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO*. Applied Physics Letters, vol. **82**, no. 4, page 532, 2003. 36
- [Kramida 14] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader & and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2), [Online].

- Available : <http://physics.nist.gov/asd> [2014, October 11]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2014. 61
- [Laudise 60] R. A. Laudise & A. A. Ballman. *Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide*. The Journal of Physical Chemistry, vol. **64**, no. 5, pages 688–691, 1960. 30
- [Lautenschlaeger 08] S. Lautenschlaeger, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck & M. R. Wagner. *Asymmetry in the excitonic recombinations and impurity incorporation of the two polar faces of homoepitaxially grown ZnO films*. Phys. Rev. B, vol. **77**, page 144108, Apr 2008. 24
- [Lewenstein 94] M. Lewenstein, Ph Balcou, M. Yu Ivanov, Anne L’huillier & Paul B. Corkum. *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Physical Review A, vol. **49**, no. 3, page 2117, 1994. 59
- [Look 02] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason & G. Cantwell. *Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, vol. **81**, no. 10, pages 1830–1832, 2002. 26, 88
- [Major 04] Arkady Major, Fumiyo Yoshino, Irkalis Nikolakakos, J. Stewart Aitchison & Peter W. E. Smith. *Dispersion of the nonlinear refractive index in sapphire*. Optics Letters, vol. **29**, no. 6, pages 602–604, March 2004. 50
- [Manoogian 79] A. Manoogian & A. Leclerc. *Determination of the dilation and vibrational contributions to the energy band gaps in germanium and silicon*. physica status solidi (b), vol. **92**, no. 1, pages K23–K27, 1979. 28
- [Marotel 11] Pascal Marotel. *Spectroscopie optique de l’oxyde de zinc*. Theses, Université de Grenoble, Jun 2011. 25
- [McPherson 87] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, Ting S. Luk, I. A. McIntyre, Keith Boyer & Charles K. Rhodes. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. JOSA B, vol. **4**, no. 4, pages 595–601, 1987. 58
- [Meyer 04] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck & A. V. Rodina. *Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO*. physica status solidi (b), vol. **241**, no. 2, pages 231–260, February 2004. 21, 24, 27, 84, 85, 87, 111
- [Meyer 10] Bruno K. Meyer, Joachim Sann, Sebastian Eisermann, Stefan Lautenschlaeger, Markus R. Wagner, Martin Kaiser, Gordon Callsen, Juan S. Reparaz & Axel Hoffmann. *Excited state properties of donor bound excitons in ZnO*. Physical Review B, vol. **82**, no. 11, September 2010. 24, 25, 84

- [Muth 97] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra & S. P. DenBaars. *Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements*. Applied Physics Letters, vol. **71**, no. 18, pages 2572–2574, 1997. 20
- [Muth 99] J. F. Muth, R. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabrsky & J. Narayan. *Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics, vol. **85**, no. 11, page 7884, 1999. 21, 22, 24, 81, 91, 111
- [Nikogosyan 91] D. N. Nikogosyan. *Beta barium borate (BBO)*. Applied Physics A, vol. **52**, no. 6, pages 359–368, June 1991. 54, 55, 215
- [Ohshima 04] Eriko Ohshima, Hiraku Ogino, Ikuo Niikura, Katsumi Maeda, Mitsuru Sato, Masumi Ito & Tsuguo Fukuda. *Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method*. Journal of Crystal Growth, vol. **260**, no. 1-2, pages 166–170, January 2004. 30
- [Ozgur 05] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho & H. Morkoç. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, vol. **98**, no. 4, page 041301, 2005. 12, 13, 21, 26, 36, 85, 88
- [Park 65] Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins & D.C. Reynolds. *Exciton spectrum of ZnO*. Physical review, vol. **143**, no. 2, page 8, 1965. 21
- [Pelant 12] Ivan Pelant & Jan Valenta. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press, 2012. 19, 20, 25
- [Perez 97] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer & others. *Cluster assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. **30**, no. 5, page 709, 1997. 45, 46
- [Ple 07] Fabien Ple. *Étude de l'amplification parasite transverse de la fluorescence dans les cristaux de Ti : Sa de grandes dimensions. Application à la réalisation de l'amplificateur "petawatt" haute énergie du laser pilote de la station LASERIX*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, November 2007. 52
- [Popmintchev 12] T. Popmintchev, M.-C. Chen, D. Popmintchev, P. Arpin, S. Brown, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernández-García, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-*

- ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers*. Science, vol. **336**, no. 6086, pages 1287–1291, aug 2012. 64
- [Powell 72] R. A. Powell, W. E. Spicer & J. C. McMEnamin. *Photoemission studies of wurtzite zinc oxide*. Physical Review B, vol. **6**, no. 8, page 3056, 1972. 13
- [Preston 08] A. R. H. Preston, B. J. Ruck, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, J. Chai & S. M. Durbin. *Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy*. Physical Review B, vol. **78**, no. 15, October 2008. 13
- [Priller 05] H. Priller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, R. Kling, F. Reuss, Ch. Kirchner & A. Waag. *Temperature-dependent luminescence dynamics in ZnO nanorods*. Journal of Luminescence, vol. **112**, no. 1-4, pages 173–176, April 2005. 36, 37
- [Rai 13] R. C. Rai. *Analysis of the Urbach tails in absorption spectra of undoped ZnO thin films*. Journal of Applied Physics, vol. **113**, no. 15, pages –, 2013. 91
- [Rashba 62] E.I. Rashba & G. Gurgenishvili. *Edge absorption theory in semi-conductors*. Soviet physics - Solid State, vol. **4**, pages 759–760, 1962. 4, 37
- [Reynolds 00] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J.E. Hoelscher, R.E. Sherriff, M.T. Harris & M.J. Callahan. *Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the  $\Gamma_5$  and  $\Gamma_6$  free excitons in ZnO*. Journal of Applied Physics, vol. **88**, no. 4, pages 2152–2153, 2000. 36
- [Ritchie 75] R.H. Ritchie, C.J. Tung, V.E. Anderson & J.C. Ashley. *Electron slowing-down spectra in solids*. Radiation Research, vol. **64**, no. 1, pages 181–204, 1975. 176
- [Roig 11] Yann Roig, Samuel Marre, Thierry Cardinal & Cyril Aymonier. *Synthesis of Exciton Luminescent ZnO Nanocrystals Using Continuous Supercritical Microfluidics*. Angewandte Chemie International Edition, vol. **50**, no. 50, pages 12071–12074, December 2011. 44, 109
- [Rössler 69] U. Rössler. *Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors*. Phys. Rev., vol. **184**, pages 733–738, Aug 1969. 13
- [Ryu 03] Y. R. Ryu, T. S. Lee & H. W. White. *Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition*. Applied Physics Letters, vol. **83**, no. 1, pages 87–89, 2003. 26, 145
- [Schirmer 70] O.F. Schirmer & D. Zwingel. *The yellow luminescence of zinc oxide*. Solid State Communications, vol. **8**, no. 19, pages 1559–1563, 1970. 29
- [Schirra 08] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C. E. Krill, K. Thonke &

- R. Sauer. *Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide*. Physical Review B, vol. **77**, no. 12, March 2008. 88
- [Schmidt 92] T. Schmidt, K. Lischka & W. Zulehner. *Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. **45**, pages 8989–8994, Apr 1992. 128
- [Schmidt 12] Bruno E. Schmidt, Andrew D. Shiner, Mathieu Giguère, Philippe Lassonde, Carlos A. Trallero-Herrero, J.-C. Kieffer, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve & François Légaré. *High harmonic generation with long-wavelength few-cycle laser pulses*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **45**, no. 7, page 074008, April 2012. 60
- [Sheetz 09] R. Michael Sheetz, Inna Ponomareva, Ernst Richter, Antonis N. Andriotis & Madhu Menon. *Defect-induced optical absorption in the visible range in ZnO nanowires*. Phys. Rev. B, vol. **80**, page 195314, Nov 2009. 29, 99
- [Srikant 98] V. Srikant & D. R. Clarke. *On the optical band gap of zinc oxide*. Journal of Applied Physics, vol. **83**, no. 10, pages 5447–5451, 1998. 91
- [Strickland 85] Donna Strickland & Gerard Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Optics Communications, vol. **56**, no. 3, pages 219–221, December 1985. 49
- [Taguchi 75] T. Taguchi, J. Shirafuji & Y. Inuishi. *Excitonic emission in cadmium telluride*. physica status solidi (b), vol. **68**, no. 2, pages 727–738, 1975. 126
- [Tainoff 09] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Melinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, N. Fedorov & P. Martin. *Probing the excitonic emission of ZnO nanoparticles using UV–VUV excitations*. Journal of Luminescence, vol. **129**, no. 12, pages 1798–1801, December 2009. 175, 179, 182
- [Tainoff 10] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Mélinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, N. Fedorov & P. Martin. *Competition between exciton-phonon interaction and defects states in the 3.31 eV band in ZnO*. Physical Review B, vol. **81**, no. 11, March 2010. 28, 85, 87
- [Tainoff 12] Dimitri Tainoff. *Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2012. 46, 47
- [Takeda 00] Jun Takeda, K. Nakajima, S. Kurita, S. Tomimoto, S. Saito & T. Suemoto. *Time-resolved luminescence spectroscopy by the optical Kerr-gate method applicable to ultrafast relaxation processes*. Physical Review B, vol. **62**, no. 15, page 10083, 2000. 74
- [Tan 05] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang & S. J. Chua. *Blueshift of optical band gap in*

- ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition.* Journal of Applied Physics, vol. **98**, no. 1, pages –, 2005. 91
- [Teke 04] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause & H. Everitt. *Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO.* Physical Review B, vol. **70**, no. 19, November 2004. 28, 36, 81, 87, 88
- [Teng 00] C. W. Teng, J. F. Muth, Ü. Özgür, M. J. Bergmann, H. O. Everitt, A. K. Sharma, C. Jin & J. Narayan. *Refractive indices and absorption coefficients of  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloys.* Applied Physics Letters, vol. **76**, no. 8, pages 979–981, 2000. 91
- [Thomas 60] D.G. Thomas. *The exciton spectrum of zinc oxide.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. **15**, no. 1-2, pages 86–96, August 1960. 21
- [van Dijken 00] Addy van Dijken, Eric A. Meulenkaamp, Daniël Vanmaekelbergh & Andries Meijerink. *The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation.* The Journal of Physical Chemistry B, vol. **104**, no. 8, pages 1715–1723, March 2000. 29
- [van Vugt 06] Lambert K. van Vugt, Sven Rühle & Daniël Vanmaekelbergh. *Phase-Correlated Nondirectional Laser Emission from the End Facets of a ZnO Nanowire.* Nano Letters, vol. **6**, no. 12, pages 2707–2711, December 2006. 114
- [Vanheusden 96] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt & B.E. Gnade. *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders.* Journal of Applied Physics, vol. **79**, no. 10, pages 7983–7990, May 1996. 29
- [Varshni 67] Y. P. Varshni. *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors.* Physica, vol. **34**, no. 1, pages 149–154, 1967. 28
- [Vasil'ev 08] Andrey N. Vasil'ev. *From Luminescence Non-Linearity to Scintillation Non-Proportionality.* IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. **55**, no. 3, pages 1054–1061, June 2008. 43, 217
- [Vesely 72] C. J. Vesely, R. L. Hengehold & D. W. Langer. *uv Photoemission Measurements of the Upper d Levels in the IIB-VIA Compounds.* Phys. Rev. B, vol. **5**, pages 2296–2301, Mar 1972. 13
- [Vistovskyy 13] V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovich, Ya. M. Chornodolskyy, O. S. Myagkota, A. Gloskovskii, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, P. A. Rodnyi & A. S. Voloshinovskii. *Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF<sub>2</sub> nanoparticles.* Journal of Applied Physics, vol. **114**, no. 19, pages –, 2013. 19

- [Vlasenko 05] L. S. Vlasenko & G. D. Watkins. *Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO*. Phys. Rev. B, vol. **71**, page 125210, Mar 2005. 99
- [Vogel 95] Dirk Vogel, Peter Krüger & Johannes Pollmann. *Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials*. Physical Review B, vol. **52**, no. 20, page R14316, 1995. 14
- [Wagner 10] M. R. Wagner. *Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO : A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, December 2010. 25, 26, 27, 84, 85, 86
- [Wagner 11] M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, J.-H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I. A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nens-tiel, M. Kaiser, A. Hoffmann, A. V. Rodina, M. R. Phillips, S. Lautenschläger, S. Eisermann & B. K. Meyer. *Bound excitons in ZnO : Structural defect complexes versus shallow impurity centers*. Physical Review B, vol. **84**, no. 3, July 2011. 24, 81
- [Wang 07] Xinshun Wang, Jianrong Qiu, Juan Song, Jian Xu, Yang Liao, Haiyi Sun, Ya Cheng & Zhizhan Xu. *Upconversion luminescence and optical power limiting effect based on two- and three-photon absorption processes of ZnO crystal*. Optics Communications, vol. **280**, no. 1, pages 197–201, December 2007. 41, 82, 95, 144
- [Wang 09] Z. J. Wang & I. Tanaka. *Conduction-band structures of wurtzite ZnO solid solutions by first principles calculations*. Materials transactions, vol. **50**, no. 5, pages 1067–1070, 2009. 13
- [Wang 13] X. H. Wang & S. J. Xu. *Two-electron-satellite transition of donor bound exciton in ZnO : Radiative Auger effect*. Applied Physics Letters, vol. **102**, no. 18, pages 181909–181909, 2013. 26, 84
- [Wannier 37] Gregory H. Wannier. *The structure of electronic excitation levels in insulating crystals*. Physical Review, vol. **52**, no. 3, page 191, 1937. 19, 20
- [Weng 13] Li-Wei Weng, Wu-Yih Uen, Shan-Ming Lan, Sen-Mao Liao, Tsun-Neng Yang, Chih-Hung Wu, Hwe-Fen Hong, Wei-Yang Ma & Chin-Chang Shen. *Characterizations of arsenic-doped zinc oxide films produced by atmospheric metal-organic chemical vapor deposition*. Applied Surface Science, vol. **277**, no. 0, pages 1–6, 2013. 88
- [Wilkinson 03] John H. Wilkinson. *Picosecond Time resolved Photoluminescence of Zinc Oxide single crystals, films and nanoparticles*. PhD thesis, Wake Forest University, August 2003. 36, 37, 146

- [Wilkinson 04] John Wilkinson, K.B. Ucer & R.T. Williams. *Picosecond excitonic luminescence in ZnO and other wide-gap semiconductors*. Radiation Measurements, vol. **38**, no. 4-6, pages 501–505, August 2004. 4, 37, 146
- [Wilkinson 05] John Wilkinson, K.B. Ucer & R.T. Williams. *The oscillator strength of extended exciton states and possibility for very fast scintillators*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, vol. **537**, no. 1-2, pages 66–70, January 2005. 36, 37
- [Wu 12] Kewei Wu, Haiping He, Yangfan Lu, Jingyun Huang & Zhizhen Ye. *Dominant free exciton emission in ZnO nanorods*. Nanoscale, vol. **4**, no. 5, page 1701, 2012. 45
- [Yamamoto 99] Aishi Yamamoto, Takeo Kido, Takenari Goto, Yefan Chen, Takafumi Yao & Atsuo Kasuya. *Dynamics of photoexcited carriers in ZnO epitaxial thin films*. Applied Physics Letters, vol. **75**, no. 4, page 469, 1999. 45
- [Yamamoto 00] Aishi Yamamoto, Takeo Kido, Takenari Goto, Yefan Chen, Takafumi Yao & Atsuo Kasuya. *Time-resolved photoluminescence in ZnO epitaxial thin films studied by up-conversion method*. Journal of crystal growth, vol. **214**, pages 308–311, 2000. 36
- [Yamamoto 01] Aishi Yamamoto, Kensuke Miyajima, Takenari Goto, Hang Ju Ko & Takafumi Yao. *Dynamics of newly observed biexcitons in ZnO epitaxial thin films*. Journal of Luminescence, vol. **94-95**, pages 373–377, December 2001. 114
- [Yamamoto 07] Sekika Yamamoto, Hiroyuki Yano, Tomobumi Mishina & Jun'ichiro Nakahara. *Decay dynamics of ultraviolet photoluminescence in ZnO nanocrystals*. Journal of Luminescence, vol. **126**, no. 1, pages 257–262, September 2007. 36
- [Zhang 01] S. Zhang, S.-H. Wei & Alex Zunger. *Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO*. Physical Review B, vol. **63**, no. 7, January 2001. 97
- [Zhang 02] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan & X. G. Kong. *Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films*. Journal of luminescence, vol. **99**, no. 2, pages 149–154, 2002. 89
- [Zhang 03] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki & N. Usami. *Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, vol. **83**, no. 8, page 1635, 2003. 87
- [Zhang 05a] B.P. Zhang, C.Y. Liu, Y. Segawa, Y. Kashiwaba & K. Haga. *Free excitonic transition of zinc oxide nanocrystallite films formed on amorphous substrates by metalorganic chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, vol. **474**, no. 1–2, pages 165–168, 2005. 91

- [Zhang 05b] Yang Zhang, Bixia Lin, Xiankai Sun & Zhuxi Fu. *Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol-gel process*. Applied Physics Letters, vol. **86**, no. 13, page 131910, 2005. 88
- [Zhao 03] Q. X. Zhao, M. Willander, R. E. Morjan, Q-H. Hu & E. E. B. Campbell. *Optical recombination of ZnO nanowires grown on sapphire and Si substrates*. Applied Physics Letters, vol. **83**, no. 1, page 165, 2003. 87
- [Zu 97] P. Zu, Z. K. Tang, George KL Wong, M. Kawasaki, A. Oh-tomo, H. Koinuma & Y. Segawa. *Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature*. Solid State Communications, vol. **103**, no. 8, pages 459–463, 1997. 114