



HAL
open science

Etude par cathodoluminescence de la diffusion et du confinement des excitons dans des hétérostructures ZnO/ZnMgO et diamant 12C/13C

Georges Sakr

► **To cite this version:**

Georges Sakr. Etude par cathodoluminescence de la diffusion et du confinement des excitons dans des hétérostructures ZnO/ZnMgO et diamant 12C/13C. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2015. Français. NNT : 2015VERS011V . tel-01416783

HAL Id: tel-01416783

<https://theses.hal.science/tel-01416783>

Submitted on 16 Dec 2016

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

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

Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ)

UFR des sciences

Ecole doctorale Sciences et Technologies de Versailles (ED n°539)

Groupe d'Etude de la Matière Condensée (UMR 8635)

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN

Spécialité : **Physique – milieux denses et matériaux**

(Arrêté ministériel du 7 août 2006)

Présentée par

Georges SAKR

**Etude par cathodoluminescence de la diffusion et du
confinement des excitons dans des hétérostructures**

ZnO/ZnMgO et diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$

le 26 janvier 2015

Membres du jury:

Rapporteurs	Brigitte SIEBER Pierre LEFEBVRE	Chargée de recherches, UMET, Lille Directeur de recherche, L2C, Montpellier
Examineurs	Daniel ARAÚJO Alexandre TALLAIRE Pierre GALTIER	Professeur des universités, Cadix, Espagne Chargé de recherche, LSPM, Villetaneuse Professeur des universités, GEMaC, Versailles
Directeur de thèse	Julien BARJON	Maître de conférences, GEMaC, Versailles

Remerciements

*Se réunir est un début;
rester ensemble est un progrès;
travailler ensemble est la réussite*

Henry Ford

Ce travail a été réalisé au GEMaC, groupe d'étude de la matière condensée laboratoire CNRS-université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines.

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Julien Barjon. Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude. Je tiens particulièrement à le remercier de la liberté d'action qu'il m'a donnée, pour la confiance qu'il m'a témoignée. Sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Tout au long de ce travail, j'ai bien bénéficié de sa grande compétence, de son dynamisme et de son efficacité.

Je remercie Monsieur Niels Keller, directeur du GEMaC, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir mis à disposition l'ensemble des moyens nécessaires à mes recherches.

Je n'oublie pas Jacques Chevallier, toute ma gratitude est adressée à lui. Les discussions fructueuses avec lui ont conduit à avancer ce travail surtout dans la dernière partie «polyexcitons dans le diamant». Son œil critique m'a été très précieux pour avancer dans l'interprétation des résultats.

Je remercie également Christèle Vilar qui m'a formé sur le microscope électronique à balayage et pour la préparation des sections transverses clivées des hétérostructures ZnO/ZnMgO. Je remercie aussi François Jomard pour les images de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) pour des hétérostructures de diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

Mes remerciements vont également à l'équipe Nanostructures Semiconductrices et Propriétés (NSP) surtout à Corine Sartel et Vincent Sallet pour l'élaboration des échantillons ZnO/ZnMgO. Aussi à Pierre Galtier et Alain Lusson pour les discussions scientifiques enrichissantes dans ce travail.

Je remercie mon équipe diamant pour le climat sympathique et leurs commentaires constructifs surtout dans les présentations orales que j'ai faites. Je remercie aussi mes collaborateurs dans d'autres laboratoires. Je tiens à exprimer mes remerciements à Alexandre Tallaire du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) pour l'élaboration des échantillons de diamant. Je remercie Gille Patriarche du Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN) pour les images des échantillons ZnO/ZnMgO. Je tiens

aussi à remercier David Troadec de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) à Villeneuve d'Ascq pour la préparation de sections transverses minces de ZnO/ZnMgO.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury: Madame Brigitte Sieber, et Messieurs Pierre Lefebvre, Daniel Araujo, Alexandre Tallaire, Pierre Galtier.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnels techniques et administratifs du laboratoire.

Je passe également mes remerciements et mes respects ardents à tous les chercheurs permanents du laboratoire.

Un grand merci à tous les thésards et les post-doctorants que j'ai côtoyés durant cette aventure, en particulier Marwan, Emir, Aymen, Daniel, Nicolas, Rabeb et Hakima.

Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude à ma compatriote Tamara El Bouti pour son amitié qui m'honore et son soutien dans les moments difficiles.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse mon affection à mes parents, mes frères Charbel, Miled et ma sœur Zeina.

Enfin, à tous ceux que j'oublie, parce qu'il y en a toujours, un grand pardon et un immense merci !

Sommaire

Introduction générale	9
Chapitre 1: Notions fondamentales	13
I. Structures cristallines	13
II. Bandes interdites et masses effectives.....	15
III. Propriétés des excitons	17
III.1. Excitons de Wannier	17
III.2. Equilibre entre porteurs libres et excitons.....	19
IV. Diffusion des porteurs de charge en excès.....	22
IV.1. Lien entre diffusivité et mobilité: relation d'Einstein.....	22
IV.2. Différents types de diffusion.....	22
IV.3. Solution des équations de diffusion dans des cas simples	24
V. Luminescence.....	26
V.1. Recombinaison excitonique dans les gaps directs (ex: ZnO).....	27
V.2. Recombinaison excitonique dans les gaps indirects (ex: diamant).....	28
VI. Recombinaisons de surface.....	31
VII. Etat de l'art et problématique	33
Chapitre 2: Partie expérimentale	37
I. Génération et recombinaison des porteurs en cathodoluminescence.....	37
I.1. Distribution spatiale des paires électron-trou générées	39
I.2. Recombinaisons radiatives	41
II. Principe d'une expérience de diffusion par cathodoluminescence.....	43
III. Dispositif expérimental	45
IV. Résolution de l'excitation	48
V. Mesure de la température	49
Chapitre 3: Diffusion des charges en excès dans des hétérostructures à base de ZnO	51
I. Présentation des échantillons étudiés.....	51
I.1. Conditions de croissance	51
I.2. Préparation des échantillons en section transverse	53
II. Analyse cathodoluminescence sur différentes géométries	53

III. Etude de la diffusion des porteurs de charge dans ZnMgO à 300 K.....	55
III.1. Concentration de magnésium et épaisseur du puits quantique	55
III.2. Longueur de diffusion des porteurs de charge en excès à 300 K.....	58
III.3. Rendement radiatif des hétérostructures	62
IV. Diffusion des charges en excès sur une lame en biseau.....	64
IV.1 Longueur de diffusion effective en fonction de l'épaisseur de la lame	64
IV.2 Lames minces et résolution des images de cathodoluminescence.....	66
V. Discussion sur la nature des charges injectées en excès	69
Chapitre 4: Diffusion excitonique dans le diamant à basse température	71
I. Echantillon étudié	71
I.1. Conditions de croissance	71
I.2. Incorporation des impuretés aux interfaces $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	72
I.3. Pureté isotopique	74
I.4. Variation isotopique de l'énergie de bande interdite du diamant	76
II. Acquisition et traitement des données	77
III. Etude de la diffusion excitonique dans le diamant ^{13}C	79
III.1. Effet de la profondeur d'excitation (tension d'accélération)	79
III.2. Effet de la température	82
Chapitre 5: Polyexcitons dans le diamant.....	85
I. Etat de l'art.....	86
II. Echantillons étudiés.....	89
III. Polyexcitons dans le diamant massif.....	90
III.1. Mesure de l'énergie de recombinaison des polyexcitons.....	92
III.2. Energie de liaison des polyexcitons dans le diamant	93
III.3. Intensité radiative des recombinaisons polyexcitoniques	96
III.4. Instabilité des polyexcitons à l'approche de T_{c, X^N}	98
IV. Polyexcitons dans les puits de diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	99
Conclusions et perspectives	103
Annexe A: Analyses de la cathodoluminescence de cristaux massifs.....	107
Annexe B: Etude à basse température des hétérostructures à base de ZnO	113
Publications et conférences issues de ce travail	118
Références	120

Introduction générale

Les composants à base de semiconducteurs sont à l'origine de toutes les avancées de l'électronique depuis les années soixante. Jusqu'à ce jour, la grande majorité des dispositifs électroniques utilisent le silicium, mais avec les développements technologiques dans le domaine de l'énergie, des télécommunications et de l'optoélectronique, les nouveaux besoins conduisent à nous tourner vers des semiconducteurs plus performants pouvant supporter des puissances et des fréquences élevées comme ZnO et le diamant.

ZnO. Les propriétés de ZnO ont été étudiées depuis les premiers jours de la physique des semiconducteurs. ZnO est très prometteur pour des applications de dispositifs semiconducteurs [Look2001]. Il possède une large bande interdite directe (3.36 eV à 300 K) avec une émission dans l'UV [Thomas1960] [Srikant1998] et une forte énergie de liaison des excitons (60 meV dans ZnO à comparer à 25 meV dans GaN). Ces propriétés se traduisent par une forte efficacité radiative avec une luminescence excitonique qui persiste à température ambiante. En particulier, de très bons rendements de luminescence ont été obtenus dans les nanostructures à base de ZnO [Soci2007] [Gargas2011].

Un autre avantage des dispositifs à base de ZnO est leur faible coût de fabrication ce qui rend leur domaine d'applications assez large. ZnO a par exemple attiré l'attention en raison de la possibilité de réaliser des transistors en couches minces sur des substrats flexibles à mobilité d'électrons relativement élevée par rapport au silicium amorphe ou aux semiconducteurs organiques [Hoffman2004]. Les applications potentielles de ZnO sont les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes, les diodes laser qui fonctionnent dans le bleu et l'UV et de nombreux autres domaines: la stérilisation optique, l'éclairage blanc, la signalisation, le rétro éclairage des écrans LCD...

Malgré de récents progrès, l'utilisation de ZnO comme semiconducteur dans les appareils électroniques a été gênée par le manque de contrôle de sa conductivité électrique. L'obtention du dopage de type p dans ZnO s'est avérée une tâche très difficile. Une des raisons est que ZnO a une tendance naturelle à avoir une conductivité de type n. La cause involontaire de la conductivité de type n couramment observée dans ZnO est encore en débat.

Diamant. Le diamant est l'un des plus anciens matériaux d'ingénierie. 300 ans avant JC, les humains utilisaient le diamant naturel comme abrasif [Yoder1994]. Sa composition en carbone a été déterminée par le chimiste français Antoine Laurent Lavoisier par l'examen des produits de combustion. Le premier procédé industriel reproductible pour la synthèse de diamant à haute pression et à haute température (HPHT) a été décrit par General Electric en 1955 malgré les essais de Moissan en 1883. A cette époque, cette méthode de synthèse a conduit à la fabrication de diamants de qualité gemme après transformation de graphite en diamant. Ensuite, les avancées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) réalisées dans les laboratoires et par la société Element Six ont permis la production de diamant monocristallin de très haute qualité, supérieure en pureté et en propriétés physiques (grande résistance au claquage électrique) au diamant HPHT synthétique et naturel [Nemanich2014].

Les propriétés exceptionnelles et uniques du diamant en font un matériau prometteur pour une large gamme d'applications. Il combine la meilleure tenue aux hautes tensions (2000 kV/mm), la meilleure dissipation thermique (5 fois celle du cuivre) et une grande bande interdite (5.47 eV à 300 K), ce qui permet des fonctionnements à haute température (> 400°C). Ce matériau est donc un très bon candidat pour l'électronique de puissance et pour les applications qui nécessitent de hautes températures. Il est aussi à l'étude comme détecteur pour les applications nucléaires et dosimètres dans le domaine médical. Enfin, le diamant est transparent de l'UV (0,2-3µm) à l'infrarouge lointain (500 µm) ce qui permet de l'utiliser comme fenêtres optiques [Coe2000].

Le développement des dispositifs à base de diamant rencontre cependant des difficultés. Tout d'abord, la surface des substrats de diamant synthétique commercial est petite et leur prix est élevé (1000 € typiquement pour un cristal E6 3x3x0.5 mm³ de qualité électronique) ce qui limite son usage. Une autre difficulté est la réalisation d'un dopage de type n qui donne des conductivités électriques suffisantes dans les dispositifs électroniques. Le dopage de type n avec le phosphore est réalisable mais le niveau donneur à 0,6 eV [NES99] en dessous de la bande de conduction est trop profond pour obtenir une bonne conductivité électrique à température ambiante. L'arsenic peut offrir un bénéfice par rapport au phosphore car son niveau est à 0,4 eV en dessous de la bande de conduction [Barjon2014]. A ce jour, l'incorporation d'arsenic substitutionnel pendant la croissance du diamant CVD n'a pas encore été obtenue.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons essentiellement à la mesure de la longueur de diffusion des porteurs libres et des excitons dans ZnMgO et dans le diamant ^{13}C . Cette longueur de diffusion représente en effet un paramètre essentiel pour la conception de dispositifs optoélectroniques. Par exemple, les jonctions p-n entrent dans de nombreuses applications (les transistors bipolaires, les diodes électroluminescentes, les diodes laser, les cellules solaires et les détecteurs). La diffusion des porteurs de charge y joue souvent un rôle important. La connaissance de la longueur de diffusion nous permet alors de profiter de la conduction naturelle liée à la diffusion sans l'intervention de champ électrique.

L'étude de la diffusion des porteurs de charge est réalisée par cathodoluminescence au laboratoire du GEMaC. Ce dispositif expérimental permet d'exciter les semiconducteurs avec un faisceau d'électrons et de collecter les recombinaisons radiatives des porteurs et des excitons après diffusion. Pour réussir à mesurer directement la longueur de diffusion avec cette technique, nous avons utilisé des hétérostructures avec des puits de collecte de ZnO insérés entre deux barrières de ZnMgO et des puits de ^{12}C insérés entre deux barrières de ^{13}C . Les puits permettent de sonder la diffusion des porteurs injectés dans la barrière.

Le 1^{er} chapitre présente des généralités sur les propriétés de ZnO, du diamant et des excitons. Il décrit les équations de diffusion dans des cas simples avec les recombinaisons radiatives associées à ZnO et au diamant. Il discute aussi l'effet des recombinaisons de surface dans différents semiconducteurs. Un bref rappel de l'état de l'art sur les mesures de la longueur de diffusion dans ZnO, ZnMgO et le diamant est établi avant que les objectifs de ce travail ne soient détaillés.

Le 2^e chapitre décrit les méthodes expérimentales concernant la cathodoluminescence (CL), les simulations Monte-Carlo adaptées à ZnO et au diamant, le principe de l'expérience de diffusion en CL, la résolution d'excitation et le dispositif expérimental utilisé.

Le 3^e chapitre est consacré principalement à la mesure de la longueur de diffusion des porteurs dans des barrières ZnMgO à 300 K sur la section transverse des hétérostructures ZnMgO/ZnO/ZnMgO non polaires, tenant compte de l'effet de surface. Dans ce but, deux géométries ont été étudiées: des hétérostructures clivées en section transverse pour mesurer la longueur de diffusion des porteurs dans le matériau massif et des lames minces en biseau préparées par la technique de la sonde ionique focalisée (focused ion beam FIB) pour montrer l'intérêt des lames minces pour la résolution spatiale des images CL.

Le 4^e chapitre est dédié à l'étude de la diffusion excitonique dans le diamant isotopique ^{13}C non intentionnellement dopé. Cette étude est aussi réalisée sur une section transverse polie de multicouches de diamant $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Deux types d'analyses ont été menés par CL: La première se base sur la variation de la profondeur de génération des électrons pour évaluer l'effet de surface. La deuxième consiste à étudier l'évolution de la longueur de diffusion en fonction de la température. Au cours de cette étude, nous avons observé la formation des complexes multiexcitoniques (ou polyexcitons) dans le diamant. Ce point fait l'objet du chapitre 5.

Le 5^e chapitre démontre la possibilité de former par CL des polyexcitons dans le diamant et d'observer la transition de phase vers le liquide électrons-trous en augmentant la puissance d'excitation. La découverte des polyexcitons dans le diamant a eu lieu simultanément par une équipe japonaise utilisant la photoluminescence pulsée [Omachi2013]. La partie originale de notre travail est la formation des polyexcitons par confinement spatial des excitons dans des puits de diamant ^{12}C de faible épaisseur (μm). Nous terminerons par les conclusions et les perspectives.

Chapitre 1: Notions fondamentales

Dans ce chapitre, les propriétés électroniques du diamant et l'oxyde de zinc sont présentées. Les bases de la physique des excitons sont décrites et leur relation avec la population de porteurs libres co-existante est discutée. La partie importante de ce chapitre est la description théorique des phénomènes de diffusion des porteurs de charge en excès dans un semiconducteur. Finalement, leurs mécanismes de recombinaison accessibles en spectroscopie de luminescence sont présentés. Le rôle des recombinaisons de surface est introduit.

I. Structures cristallines

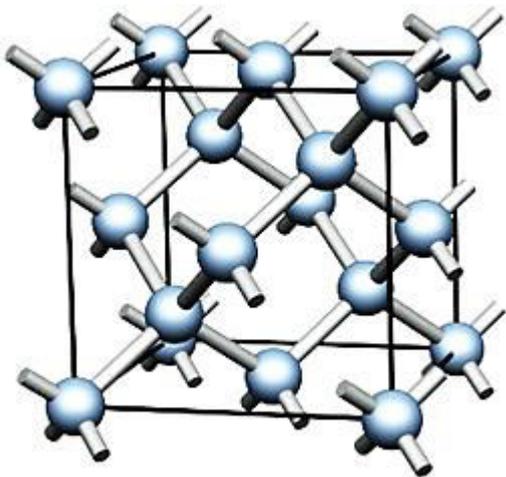


Figure (I.1) maille cristalline du diamant.

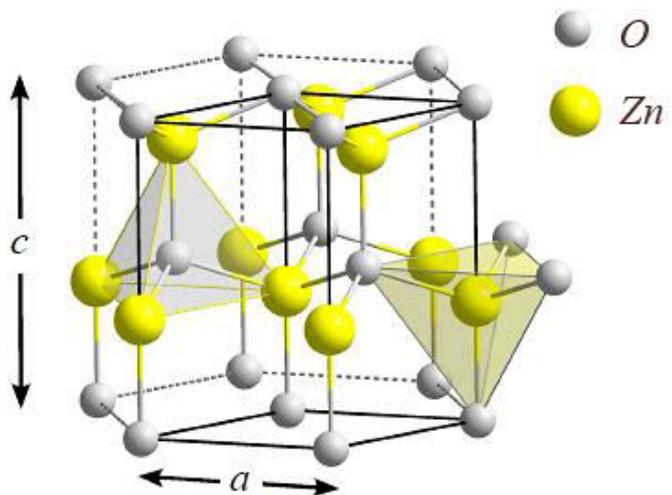


Figure (I.2) maille cristalline de ZnO.

Le diamant est un cristal de structure cubique de paramètre de maille égal à 3,567 Å (figure (I.1)) formé de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) en (0, 0, 0) et en (1/4, 1/4, 1/4). Ceci équivaut à deux réseaux CFC interpénétrés et décalés d'un quart de la longueur de la diagonale du cube ($d(\text{C-C}) = 1,544 \text{ \AA}$). Chaque atome de carbone est associé de façon tétraédrique à ses quatre voisins les plus proches (hybridation sp^3). Selon la direction [111] cette structure est constituée des empilements compacts des plans de cycles hexagonaux. La

maille élémentaire contient 8 atomes de carbone et le nombre d'atomes par unité de volume est $1,76 \cdot 10^{23} \text{ at.cm}^{-3}$. C'est le cristal qui possède le réseau atomique le plus compact sur Terre. Il est le plus dense des allotropes du carbone mais vu que les atomes de carbone sont légers, sa masse volumique reste faible ($\rho = 3,52 \text{ g. cm}^{-3}$) comparée aux autres semiconducteurs. La compacité de ce réseau cristallin associé aux fortes liaisons covalentes qui le constituent, confère une dureté très élevée au diamant (maximum de dureté 10 sur l'échelle de Mohs).

L'oxyde de zinc (ZnO) cristallise suivant une structure de type wurtzite dans les conditions normales de température et pression. Elle peut être décrite par l'alternance de deux sous réseaux de type hexagonal constitués d'un type d'atome, zinc ou oxygène. Ils sont décalés de $3c/8$ selon l'axe c (figure (I.2)). Les paramètres de la maille primitive de ZnO dans les conditions normales sont donnés par $a = 3,2495 \text{ \AA}$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$. Chaque ion de Zn est entouré de quatre ions d'oxygène et vice versa. La masse volumique est égale $\rho = 5,605 \text{ g/cm}^3$ [Lide1992].

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés plutôt à l'alliage ternaire ZnMgO pour y étudier la diffusion des porteurs vers des puits de ZnO. MgO ayant une structure cristallographique cubique, l'alliage ZnMgO présente une tendance à la séparation de phase et est en pratique difficile à fabriquer. La concentration la plus élevée en Mg ayant été atteinte pour ZnMgO sous forme wurtzite est 50% [Klingshirn2010]. Par ailleurs l'ajout de Mg dans ZnO modifie très peu le paramètre de maille. Par exemple, le désaccord du paramètre de maille a de $\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}$ par rapport à ZnO est de seulement de 0,17% [Yano2007]. Cela assure que l'hétéroépitaxie de l'alliage ZnMgO sur ZnO se fait sans introduction de dislocations.

II. Bandes interdites et masses effectives

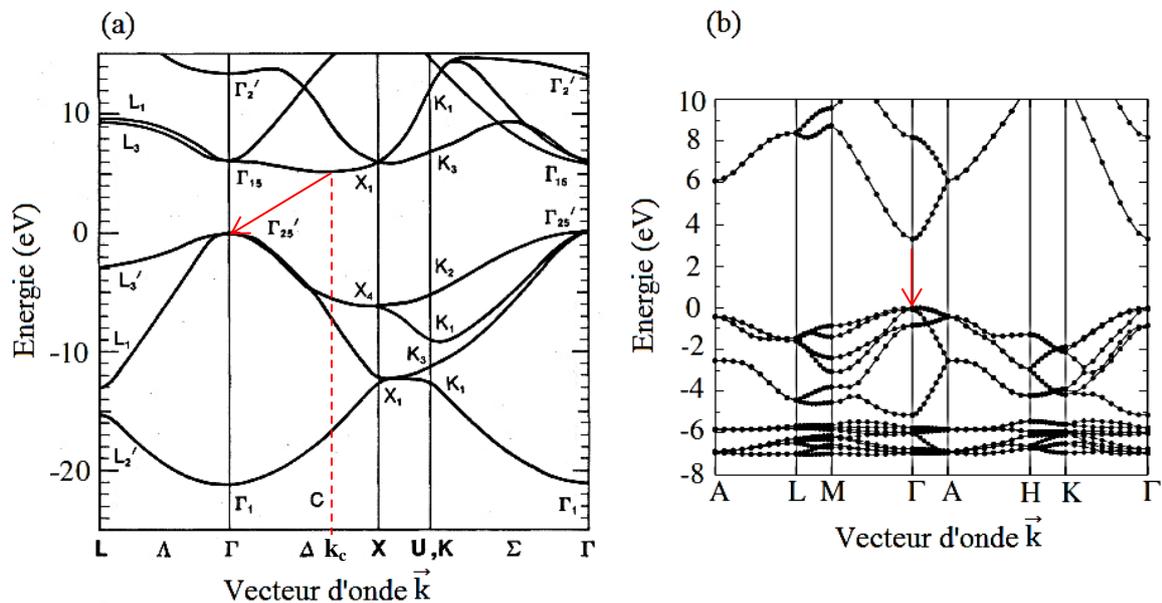


Figure (I.3) (a) Structure de bande du diamant [Chelikowsky1984]. (b) Structure de bande de ZnO [Janotti2009].

Diamant. La figure (I.3) (a) montre l'énergie de l'électron dans le diamant en fonction de son vecteur d'onde, en suivant des trajets entre les points remarquables Γ , X, W, K, et L de la première zone de Brillouin. L'énergie maximale de la bande de valence (BV) est située en Γ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$). Au contraire, l'énergie de la bande de conduction (BC) est minimale au point $\mathbf{k} = \mathbf{k}_c$ situé à $0,76/a$ le long de la direction ΓX . On retrouve 6 minima équivalents de ce type (on parle de semiconducteur multi-vallées). La bande interdite du diamant est donc indirecte et a une valeur de 5,47 eV à 300 K, ce qui est 5 fois plus large que celle du silicium (1,12 eV). Cela est dû aux liaisons courtes C-C. Le grand chevauchement des orbitales atomiques des atomes de carbone voisins provoque une large séparation énergétique entre la BC et la BV. Le diamant comme l'oxyde de zinc fait partie de la famille des semiconducteurs à large bande interdite.

Le couplage spin-orbite lève partiellement la dégénérescence des états de valence au centre de la zone de Brillouin en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Au final, la bande de valence se compose de deux bandes de trous lourds (Hh) et de trous légers (Lh) et d'une bande dite "split-off" (SO) provenant de l'interaction spin orbite. L'effet du couplage spin-orbite reste néanmoins faible dans le diamant par rapport aux autres semiconducteurs (6 meV attendus théoriquement dans le diamant [Rauch1962] contre 40 meV dans le silicium [Haynes1966]).

ZnO et ZnMgO. La figure (I.3) (b) montre la courbe de dispersion des électrons dans ZnO: leur énergie est représentée en fonction du vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Il possède un gap direct de 3,36 eV à 300 K. Cette énergie de gap se situe entre deux extrema de bandes de conduction et de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. La plus faible symétrie de la structure würtzite de ZnO permet une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence due à l'interaction avec le champ cristallin. Ceci conduit à trois bandes de valence non dégénérées (A, B et C).

Avec les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en structure würtzite, l'énergie de la bande interdite augmente linéairement avec la composition en magnésium [Klingshirn2010]. En pratique, on comptera 20 meV d'augmentation du gap de ZnMgO par rapport à ZnO pour 1 % de Mg.

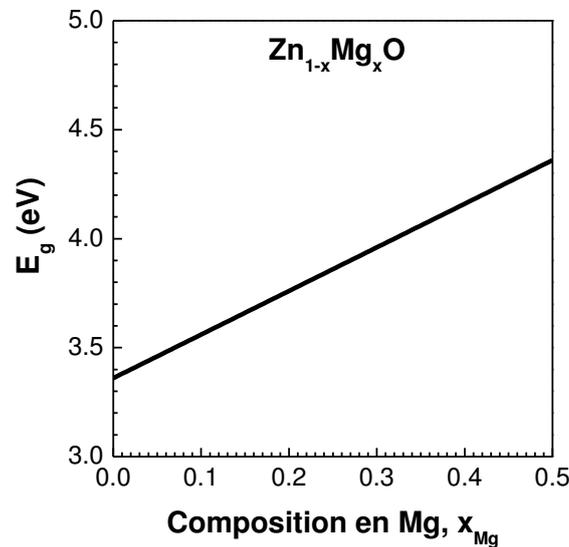


Figure (I.4) Dépendance de l'énergie de la bande interdite E_g à 300 K de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ würtzite en fonction de la composition x en Mg. D'après [Klingshirn2010].

Masses effectives. Les masses effectives des électrons aux extrema des bandes sont données par la courbure des bandes d'énergie (BC et BV) au voisinage des extrema:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k_x, k_y, k_z)}{\partial^2 k_i^2} \quad i = x, y, z \quad (\text{I.1})$$

Les électrons de la bande de conduction du diamant sont situés dans les six vallées équivalentes. Les surfaces d'isoénergie sont des ellipsoïdes de révolution autour de l'axe [100] et centrés en \mathbf{k}_c . Les deux rayons de courbure de l'ellipse correspondent à une masse

effective longitudinale (m_{el}^*) et une masse effective transverse (m_{et}^*). Pour la bande de valence du diamant, on a aussi deux masses pour les trous lourds (Hh) et les trous légers (Lh). Dans le cas de ZnO, on n'a qu'une seule vallée et la masse effective des électrons est supposée isotrope. Les valeurs numériques des différentes masses effectives utilisées dans ce travail sont reportées sur le tableau I. L'alliage $Zn_{0,92}Mg_{0,08}O$ étudié dans ce travail est de faible composition en magnésium. Nous utiliserons alors pour décrire ZnMgO, les masses effectives de ZnO.

	Electrons		Trous	
	m_{el}^*/m_0	m_{et}^*/m_0	m_{Hh}^*/m_0	m_{Lh}^*/m_0
Si [Brinkman1973]	0,9163	0,1905	0,523	0,154
Diamant [Naka2013]	1,560	0,2804	0,667	0,2604

	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0
ZnO [Hümmer1973]	0,28	0,59

Tableau I: Masses effectives des électrons et des trous dans le diamant et ZnO.

III. Propriétés des excitons

III.1. Excitons de Wannier

Une excitation électronique (éclairage lumineux, particules énergétiques ou injection de courant) permet le transfert d'un ou plusieurs électrons de la bande de valence (création des trous) à la bande de conduction. Les paires (e^- , h^+) peuvent se lier par attraction coulombienne et former une pseudo-particule appelée exciton.

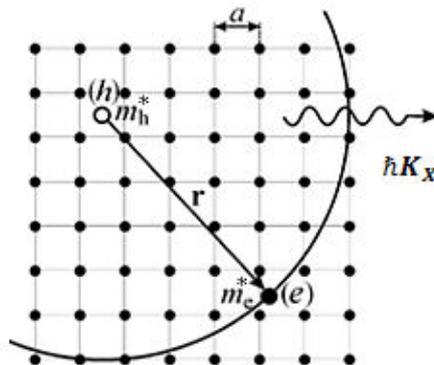


Figure (I.5) Schéma de l'exciton de Wannier dans un réseau cristallin bidimensionnel avec un paramètre de maille a constant. Ici $\hbar K_x$ représente la quasi-impulsion du centre de masse de l'exciton.

Dans la plupart des semiconducteurs la stabilité des excitons peut s'analyser avec le modèle de Mott-Wannier. L'exciton Wannier est considéré comme une paire d'électron-trou faiblement liée.

L'hypothèse du modèle de Mott-Wannier est que les porteurs de charge en bord de bande interdite sont décrits par leur masse effective et que leur écrantage moyen dans le cristal est pris en compte avec la permittivité diélectrique du matériau. L'électron et le trou circulent l'un autour de l'autre et le résultat du potentiel coulombien de la force attractive s'écrit $U(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$ où r est la distance électron-trou et ϵ est la permittivité diélectrique relative du matériau (figure (I.5)).

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, l'énergie de liaison E_X d'un exciton dans l'état fondamental est donnée par la relation suivante dans un semiconducteur massif:

$$E_X = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} Ry(H) \quad (I.2)$$

où $\mu = (m_e^* m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$ est la masse réduite de l'exciton¹, qui permet de décrire le mouvement de l'électron autour du trou ou réciproquement. $Ry = 13,6$ eV est la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène. L'énergie totale de l'exciton de Wannier est alors donnée par:

$$E_X(\mathbf{K}) = E_g - E_X + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}_X^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \quad (I.3)$$

où le dernier terme représente l'énergie cinétique de l'exciton de vecteur d'onde \mathbf{K}_X .

En continuant l'analogie avec l'atome d'hydrogène, l'état fondamental de l'exciton peut être décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde 1s:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a_B)^3}} e^{(-\frac{r}{a_B})} \quad (I.4)$$

Dans cette équation, \mathbf{r} est le vecteur position relative de l'électron par rapport au trou, et a_B est le rayon de Bohr de l'exciton donné par l'expression :

¹ Pour calculer la masse réduite de l'exciton [Pauc2004], on prend comme masse de l'électron, la moyenne des masses transverses et longitudinales: $m_e^{*-1} = 1/3 (2m_{et}^{*-1} + m_{el}^{*-1})$ et pour la masse du trou, la moyenne des masses des trous lourds et légers: $m_h^{*-1} = 1/2 (m_{Hh}^{*-1} + m_{Lh}^{*-1})$. Les valeurs numériques utilisées sont données dans le Tableau I.

$$a_B = \frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{1}{E_X} \right) \quad (\text{I.5})$$

L'énergie de liaison excitonique calculée par le modèle de Mott-Wannier selon l'équation (I.2) correspond précisément à celle mesurée pour le silicium et le diamant (voir Tableau II). Pour l'oxyde de zinc, l'accord est moins bon et le modèle de Wannier développé dans ce qui précède ne fournit qu'un ordre de grandeur. Un modèle plus sophistiqué où le couplage exciton-phonon et l'anisotropie du matériau sont pris en compte doit être utilisé pour décrire l'énergie de liaison excitonique expérimentale de 60 meV dans ZnO [Thomas1960].

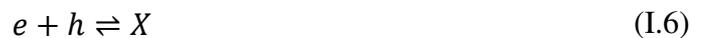
	permittivité relative ϵ	rayon de Bohr a_B (Å)	masse réduite μ (m_0)	E_X (meV) théorique (Wannier)	E_X (meV) expérimentale
Si	11,4	49	0,123	12,9	14,7 [Lipari1971]
Diamant	5,7	15,9	0,189	79	80 [Dean1965]
ZnO	7,8	21,7	0,19	42	60 [Thomas1960]

Tableau II: Prédications du modèle de Wannier pour différents semiconducteurs et comparaison avec les énergies de liaison de l'exciton mesurées expérimentalement.

Comme les excitons sont formés d'électrons et de trous, ils tendent à se recombiner et ont donc par nature une durée de vie limitée. Un exciton se compose de deux fermions de spin 1/2, ce qui donne lieu à un moment angulaire total égal à 0 ou 1 (spin entier). Les excitons peuvent alors se comporter comme des bosons composites, tant que la distance moyenne entre excitons est grande devant le rayon de Bohr.

III.2. Equilibre entre porteurs libres et excitons

Les populations d'excitons et de porteurs libres dans un semiconducteur dépendent fortement de la puissance d'excitation et de la température. Les porteurs libres (électrons e et trous h) et les excitons (X) se forment et se dissocient selon la réaction:



On définit dans ce qui suit la densité totale de paires électron-trou générées dans le matériau par:

$$\Delta N = n_{eh} + n_x \quad (\text{I.7})$$

où n_{eh} représente la densité de paires électron-trou non liées (porteurs libres) et n_x celle des excitons dans le matériau.

La condition d'équilibre entre les deux populations de paires électron-trou libres ou liées est obtenue par l'égalité de leurs potentiels chimiques dans l'approximation de Boltzmann [Landau1969]. La constante d'équilibre de la réaction, notée n^* , est aussi appelée équation de Saha [Saha1921] car issue des travaux pionniers de ce chercheur Indien sur les plasmas. Elle est donnée par la relation suivante dans un matériau massif (3D):

$$n^* = n_{eh}^2/n_x = D(\mu k_B T/2\pi\hbar^2)^{3/2}\exp(-E_X/k_B T) \quad (\text{I.8})$$

Cette constante d'équilibre n^* (cm^{-3}) décrit une forme d'équilibre classique où μ est la masse réduite des excitons, E_X l'énergie de liaison excitonique et D le rapport des facteurs de dégénérescence ($D = d_e d_h / d_x$) et k_B la constante de Boltzmann.

Ce type de formalisme s'utilise habituellement pour des particules de durée de vie infinie. Néanmoins, la validité de cette approche a été démontrée expérimentalement avec seulement des corrections faibles pour les excitons de durée de vie finie [Gourley1982]. Les mesures simultanées des concentrations d'excitons et de porteurs libres [Labrie1985] montrent effectivement que la relation (I.8) est précisément vérifiée, autrement dit que les excitons et les porteurs libres sont en quasi-équilibre thermodynamique.

Lorsque la densité totale de porteurs injectés $\Delta N \gg n^*$ alors la réaction (I.6) est déplacée vers la droite: la population d'excitons est alors dominante (et vice-versa). La figure (I.6) présente le tracé de la constante d'équilibre n^* entre porteurs et excitons dans le diamant et dans ZnO. Elle croît de manière exponentielle en fonction de la température. Elle délimite deux zones, celle où les excitons dominant (la partie au-dessus de la courbe) et celle où les porteurs libres dominant (la partie au-dessous de la courbe).

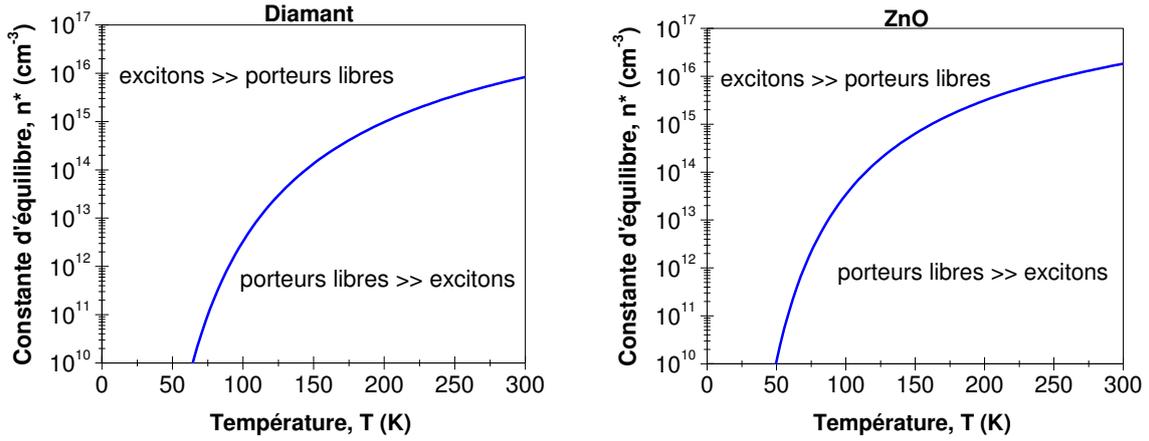


Figure (I.6) Evolution de la constante d'équilibre n^* en fonction de la température dans le diamant et ZnO.

Les paramètres E_X et μ contrôlant l'équilibre porteurs/excitons étant très proches dans le diamant et ZnO (tableau II), nous observons que les équilibres excitons/porteurs libres dans le diamant et ZnO sont proches l'un de l'autre. Aux basses températures, la population des excitons domine de très loin celle des porteurs libres. Lorsque la température augmente les excitons sont de plus en plus thermiquement dissociés ($X \rightarrow e + h$), et en conséquence, la concentration de paires électron-trou augmente.

Une autre façon de représenter ce résultat consiste à tracer la fraction de porteurs liés sous forme excitonique par rapport à la concentration totale des porteurs générés $\Delta N = n_{eh} + n_X$. En effet, à partir des équations (I.7) et (I.8) on peut écrire:

$$n_X = n^*/2 + \Delta N - [(n^*/2)^2 + \Delta N n^*]^{1/2} \quad (I.9)$$

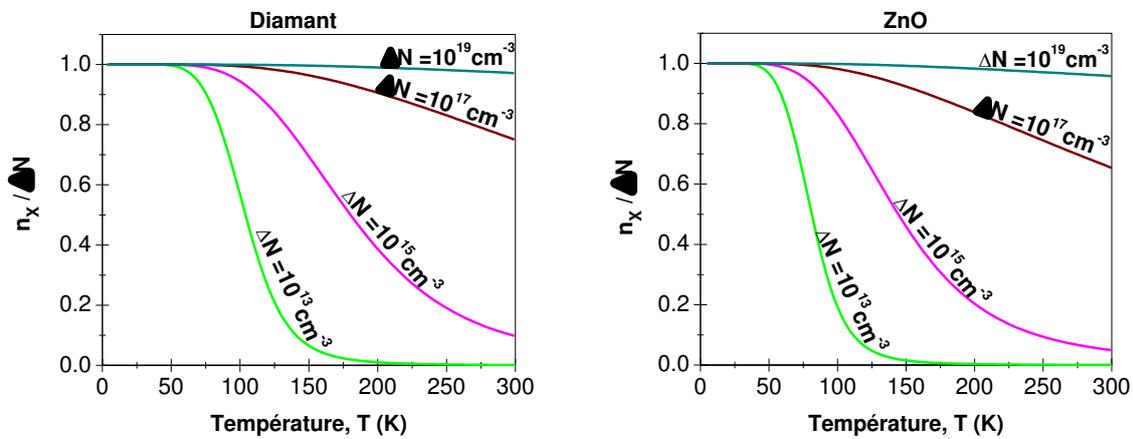


Figure (I.7) Fraction des paires électron-trou liées sous forme excitonique en fonction de la température et du niveau d'injection ΔN , dans le diamant et ZnO. Vu les faibles compositions en Mg de l'alliage ZnMgO étudié dans ce travail, nous considérons que cette courbe est valable pour ZnMgO.

Le résultat est tracé en figure (I.7) pour le diamant et ZnO. On peut constater que l'équilibre excitons/porteurs libres est déplacé de façon similaire en fonction de ΔN et T pour ces deux matériaux. Cela est dû à l'énergie de liaison excitonique qui est comparable pour le diamant (80 meV) et ZnO (60 meV).

Typiquement, l'excitation par faisceau d'électrons continu en cathodoluminescence permet de générer des concentrations de porteurs entre 10^{11} et 10^{16} cm⁻³ dans le diamant massif (voir chapitre 5). Avec des excitations laser impulsives (ex: photoluminescence résolue en temps), on peut atteindre de plus fortes excitations (typiquement jusqu'à 10^{20} cm⁻³). Le régime des fortes excitations est également celui qu'on rencontre dans les composants électroniques de puissance (forte injection de courant).

IV. Diffusion des porteurs de charge en excès

IV.1. Lien entre diffusivité et mobilité: relation d'Einstein

Dans un semiconducteur soumis à aucun champ électrique, l'inhomogénéité de la densité de paires électron-trou (gradient de concentration) due à une excitation locale induit un courant de conduction équilibré par le courant de diffusion. Cet équilibre aboutit à une relation entre la mobilité μ et la diffusivité D des porteurs de charge. Ces deux quantités sont liées par l'équation d'Einstein [Mathieu2009]:

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{k_B T}{e} \quad (\text{I.10})$$

Dans cette relation D_n (D_p) et μ_n (μ_p) sont les mobilités et diffusivités des électrons (trous). Cette relation résulte de l'approximation de Boltzmann. Elle est valable dans un semiconducteur non dégénéré.

IV.2. Différents types de diffusion

Une excitation locale (ex: faisceau d'électrons focalisé) produit une densité $g(\mathbf{r})$ de paires électron-trou par unité de volume et unité de temps (cm⁻³s⁻¹) au point \mathbf{r} autour du point d'impact du faisceau. Les densités d'électrons et de trous dans le semiconducteur sous injection sont respectivement égales à $n = n_0 + \Delta n$ et $p = p_0 + \Delta p$, où n_0 et p_0 sont respectivement les concentrations des électrons et des trous dans un semiconducteur à

l'équilibre thermodynamique, avec $\Delta n = \Delta p = n_{eh}$ le nombre de paires électron-trou en excès injectés par l'excitation du matériau. Selon le dopage du semiconducteur, le niveau d'injection et la température du cristal, les régimes de diffusion peuvent être contrôlés par les porteurs minoritaires, être de nature ambipolaire ou excitonique.

IV.2.1. Diffusion des porteurs minoritaires

Dans un matériau dopé de type n en régime de faible injection $\Delta n = \Delta p \ll n_0$, le gradient de concentration des trous (porteurs minoritaires) est plus fort que celui des électrons (porteurs majoritaires). Ce sont alors les porteurs minoritaires qui diffusent. On peut montrer [Mathieu2009] que le taux de recombinaison R ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) dans un matériau de type n en régime de faible injection peut s'écrire sous la forme:

$$R = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (\text{I.11})$$

où τ_p est la durée de vie des porteurs minoritaires. Prenons le cas d'un semiconducteur de type n . En absence de champ électrique, l'équation de continuité (encore appelée "équation de diffusion") s'écrit:

$$\frac{\partial \Delta p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = g(\mathbf{r}) + D_p \nabla^2 [\Delta p(\mathbf{r}, t)] - \frac{\Delta p(\mathbf{r}, t)}{\tau_p} \quad (\text{I.12})$$

D_p (exprimé en cm^2s^{-1}) représente le coefficient de diffusion (ou diffusivité) des porteurs minoritaires et $\Delta p(\mathbf{r}, t)$ est la concentration des porteurs minoritaires en excès (les trous dans un matériau de type n).

IV.2.2. Diffusion ambipolaire

Sous forte injection ou à faible dopage, le raisonnement précédent n'est plus valable, puisque $\Delta n = \Delta p > n_0$ et p_0 . Le régime de diffusion est dit ambipolaire. Cela traduit le fait que les électrons et les trous générés dans un semiconducteur diffusent simultanément dans un mouvement caractérisé par un coefficient de diffusion ambipolaire D_a . Par exemple, dans un semiconducteur peu dopé, l'équation de continuité s'écrit de la même façon que l'équation (I.12) en prenant comme coefficient de diffusion le coefficient ambipolaire [de Meerschman1992]:

$$D_a = \frac{2D_n D_p}{D_p + D_n} \quad (\text{I.13})$$

IV.2.3. Diffusion excitonique

A basse température ou à forte puissance d'excitation (cf. §III.2), les paires électron-trou se lient par attraction coulombienne pour former des excitons X . Dans ce cas, les paires électron-trou diffusent sous forme liée. L'équation de continuité s'écrit:

$$\frac{\partial \Delta n_x(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = g(\mathbf{r}) + D_x \nabla^2 [\Delta n_x(\mathbf{r}, t)] - \frac{\Delta n_x(\mathbf{r}, t)}{\tau} \quad (\text{I.14})$$

En première approximation, la diffusion excitonique est souvent décrite par la diffusion ambipolaire. Cette approximation peut paraître grossière car les excitons sont des pseudo-particules neutres. Lorsqu'elles diffusent dans le semiconducteur, elles subissent des collisions de natures différentes de celles des charges libres.

En conclusion, l'équation de continuité ou de diffusion s'écrit de la même manière pour les 3 régimes de diffusion. Dans la suite, on notera $C(\mathbf{r}, t)$ la concentration de porteurs en excès.

$$C = \Delta p, n_{eh}, \text{ ou } n_x$$

selon que la diffusion est celle des porteurs minoritaires, des porteurs libres ou des excitons.

IV.3. Solution des équations de diffusion dans des cas simples

Dans ce paragraphe, nous présenterons des solutions de l'équation de continuité dans des cas simples: à une et trois dimensions, en régime permanent et sans tenir compte de l'effet de recombinaison non radiative de surface (traité au §VI).

IV.3.1. Diffusion à une dimension (1D)

A une dimension (1D), on prend le cas simple d'une source ponctuelle en surface: $g(0) = g_0$ et $g(z) = 0$ pour $z > 0$. L'équation de diffusion à une dimension s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = g(z) + \frac{D \partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{C}{\tau} \quad (\text{I.15})$$

On négligera d'abord l'effet de surface et on considèrera que la durée de vie est constante dans tout le volume du matériau (matériau homogène). En régime stationnaire, l'équation de diffusion devient:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{C}{L_D^2} = 0 \quad (\text{I.16})$$

L'intégration de l'équation (I.16) en utilisant la condition aux limites $C(0) = g_0$ donne:

$$C(z) = g_0 \exp(-z/L_D) \quad (\text{I.17})$$

Il s'agit d'une décroissance exponentielle de la densité des porteurs dans la profondeur z du barreau (voir figure (I.8)). La dimension caractéristique de l'extension en profondeur des porteurs par diffusion est $L_D = \sqrt{D\tau}$, appelée **longueur de diffusion**.

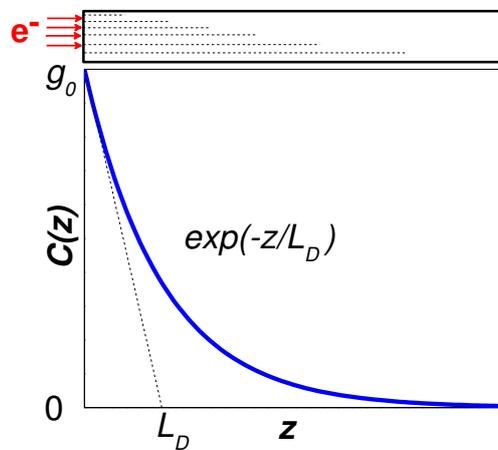


Figure (I.8) Bombardement électronique à la surface d'un barreau semiconducteur.

IV.3.2. Diffusion à trois dimensions (3D)

L'équation de diffusion autour d'une source ponctuelle à l'intérieur d'un matériau massif (3D) s'écrit en utilisant l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques en régime permanent:

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{C}{L_D^2} = 0 \quad (\text{I.18})$$

Comme la fonction de génération $g(\mathbf{r})$ est ponctuelle et constante au cours du temps dans le semiconducteur (voir figure (I.9)), on peut faire l'approximation que:

$$g(\mathbf{r}) = g_0 \delta(\mathbf{r}) = \begin{cases} g_0 & ; r = \varepsilon \\ 0 & ; r > \varepsilon \end{cases} \quad (\text{I.19})$$

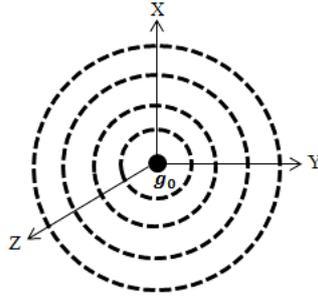


Figure (I.9) Diffusion isotrope à partir d'une source ponctuelle dans un semiconducteur massif.

Pour résoudre cette équation différentielle, on considère que la concentration des porteurs à l'infini est 0 ($C(r \rightarrow \infty) = 0$), on obtient [Philibert1985] :

$$C(\mathbf{r}) = Const \left[\frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{L_D}\right) \right] \quad (\text{I.20})$$

Le flux de diffusion de porteurs à travers une surface sphérique S de rayon ($r \rightarrow \varepsilon$) est égal à $g_0 = -Dd(\Delta C)/dr 4\pi r^2$. La dérivée de C par rapport r quand $r \rightarrow \varepsilon$ permet de déterminer la constante = $g_0/4\pi D$. On déduit la solution suivante qui représente la diffusion isotrope en symétrie sphérique [Philibert1985]:

$$C(\mathbf{r}) = \frac{g_0}{4\pi D} \left[\frac{\exp\left(-\frac{r}{L_D}\right)}{r} \right] \quad (\text{I.21})$$

V. Luminescence

Le retour à l'équilibre des porteurs de charge en excès se fait par des recombinaisons qui ont lieu après une thermalisation des porteurs et leur diffusion dans le matériau. Des compléments sont donnés au chapitre 2. Une partie de ces recombinaisons est radiative et peut être suivie en spectroscopie de luminescence. La densité dI de photons émis par seconde à l'issu de la recombinaison des porteurs en excès au point \mathbf{r} s'écrira alors:

$$dI(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r})/\tau_{rad}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.22})$$

où $1/\tau_{rad}$ est la probabilité d'émission radiative et τ_{rad} la durée de vie radiative des porteurs au point \mathbf{r} . Dans un matériau homogène ($\tau_{rad} = cst$), l'intensité lumineuse totale I issue de l'échantillon s'écrit:

$$I \propto \frac{1}{\tau_{rad}} \iiint_V C(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.23})$$

A travers cette équation, on peut constater que le phénomène de luminescence est la résultante des phénomènes de diffusion (concentration $C(\mathbf{r})$) et de recombinaison radiative (τ_{rad}).

En raison de la grande énergie de liaison des excitons dans les semiconducteurs de large bande interdite que sont ZnO et le diamant, la probabilité de recombinaison radiative excitonique est de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle des porteurs libres:

$$\frac{1}{\tau_{rad}(\text{excitons})} \gg \frac{1}{\tau_{rad}(\text{porteurs libres})} \quad (\text{I.24})$$

En d'autres termes, les recombinaisons excitoniques sont les principales émissions qu'on observe en luminescence pour ces matériaux sur la gamme de température étudiée (5 K-300 K). Dans ce qui suit, nous décrivons les différents mécanismes de recombinaison des excitons dans ZnO et le diamant.

V.1. Recombinaison excitonique dans les gaps directs (ex: ZnO)

Les semiconducteurs à gap direct sont ceux pour lesquels le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont atteints au même vecteur d'onde \mathbf{k} . C'est le cas de ZnO. La conservation de l'énergie et de l'impulsion se traduisent par:

$$\mathbf{K}_X = \mathbf{k}_{hv} \quad (\text{I.25})$$

$$hv = E_g - E_X + \frac{\hbar K_X^2}{2\mu} \quad (\text{I.26})$$

L'impulsion d'un photon est toujours très faible à l'échelle de la zone de Brillouin d'un semiconducteur ($\mathbf{k}_{hv} \approx \mathbf{0}$), ce qui implique que seuls les excitons d'énergie cinétique quasi-nulle peuvent se recombiner radiativement dans un gap direct. L'énergie cinétique des excitons qui se recombinent est alors négligeable et les photons de recombinaison sont émis à $hv = E_g - E_X$ (voir figure (I.10)). La largeur à mi-hauteur de la raie de luminescence de l'exciton libre dans le semiconducteur direct traduit alors les fluctuations de l'énergie de bande interdite à l'échelle de la fonction d'onde excitonique. Le lecteur trouvera dans

l'ouvrage de référence [Klingshirn2010] une description plus complète des recombinaisons excitoniques dans ZnO et ses alliages.

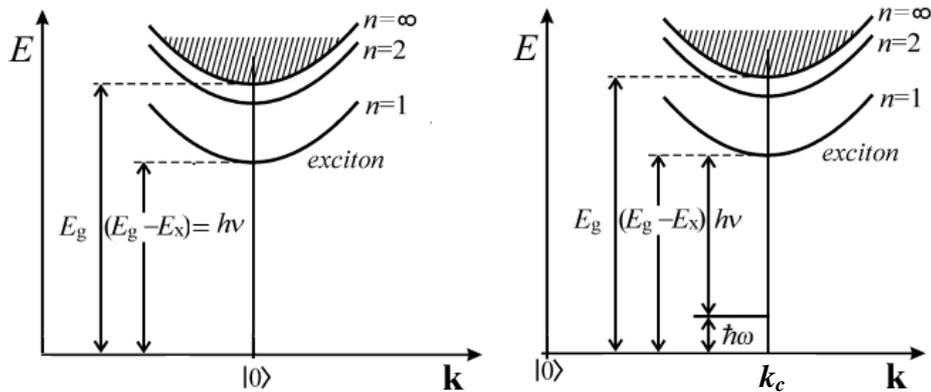


Figure (I.10) Relations de dispersion excitonique dans un gap direct (à gauche) et indirect (à droite).

V.2. Recombinaison excitonique dans les gaps indirects (ex: diamant)

Le diamant est un semiconducteur à gap indirect. Contrairement à la bande de valence, maximale en $k = 0$, le minimum de la bande de conduction est atteint à $k_c \neq 0$. La recombinaison excitonique ne peut se faire qu'avec la participation d'un phonon d'«assistance» de vecteur d'onde $k_{\hbar\omega} = k_c$ pour assurer la conservation de l'impulsion. Le réseau cristallin du diamant autorise 4 types de phonons: longitudinal acoustique (LA), longitudinal optique (LO), transverse acoustique (TA) et transverse optique (TO). La relation de dispersion de ces phonons est tracé pour le diamant en Fig. (I.11) entre les points $k = 0$ (Γ) et k_c le long de la direction ΓX .

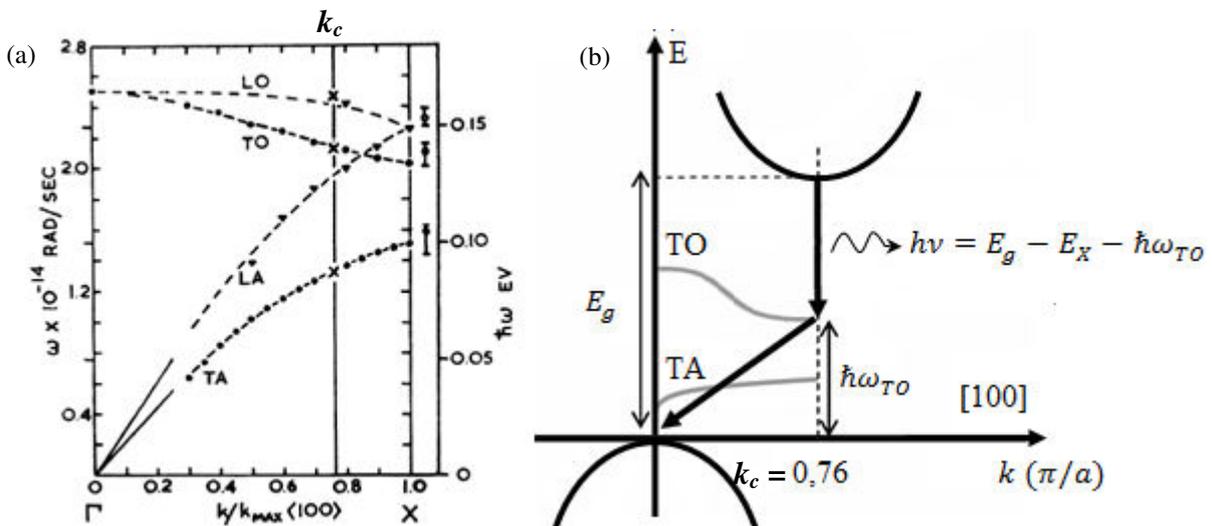


Figure (I.11) (a) Dispersion des phonons dans le diamant le long de la direction ΓX [Dean1965]. (b) Schéma de la recombinaison radiative d'un exciton assisté d'un phonon optique TO.

Les énergies de phonons intervenant dans les transitions excitoniques entre les extrema de la bande de conduction et la bande de valence sont données dans le tableau III d'après les travaux de P. Dean [Dean1965].

Branche	$\hbar\omega$ à \mathbf{k}_c (meV)
TA	87
LA	129
TO	141
LO	163

Tableau III: Energie des phonons à $\mathbf{k}_c = 0.76/a$ le long de ΓX dans le diamant [Dean1965].

Dans les semiconducteurs à gap indirect, la conservation de l'impulsion et de l'énergie se traduisent respectivement par:

$$\mathbf{K}_X = \mathbf{k}_{h\nu} + \mathbf{k}_{\hbar\omega} \quad (\text{I.27})$$

$$h\nu = E_g - E_X - \hbar\omega + \frac{\hbar K_X^2}{2\mu} \quad (\text{I.28})$$

L'impulsion de l'exciton se réduit à $\mathbf{K}_X = \mathbf{k}_{\hbar\omega}$, car $\mathbf{k}_{h\nu} \ll \mathbf{K}_X, \mathbf{k}_{\hbar\omega}$. Alors la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la recombinaison excitonique traduit la distribution d'énergie cinétique des excitons. La forme de raie spectrale de la recombinaison d'un exciton libre ($I_{FE}(h\nu)$) assistée d'un phonon est asymétrique et s'écrit selon l'équation (I.29) [Dean1965]. Notons que cette équation nous permettra de mesurer précisément la température du gaz excitonique T_{ex} à travers un ajustement de la forme de raie (voir chapitre 2 §V).

$$I_{FE}(h\nu) \approx \sqrt{(h\nu - E_s)} \exp\left(-\frac{h\nu - E_s}{k_B T_{ex}}\right) \quad (\text{I.29})$$

Pour les gaps indirects, c'est le seuil E_s à basse énergie de la recombinaison radiative qui permet d'atteindre l'énergie de gap:

$$E_s = E_g - E_X - \hbar\omega \quad (\text{I.30})$$

Dans la figure (I.12), on montre les recombinaisons d'excitons libres associées à des phonons TO, TA, LO, LA et des répliques phonons O^Γ (tel que $\hbar\omega(O^\Gamma) = 165$ meV) dans un diamant

CVD massif de haute qualité (Element6 electronic grade) suite à une excitation par faisceau d'électrons en cathodoluminescence.

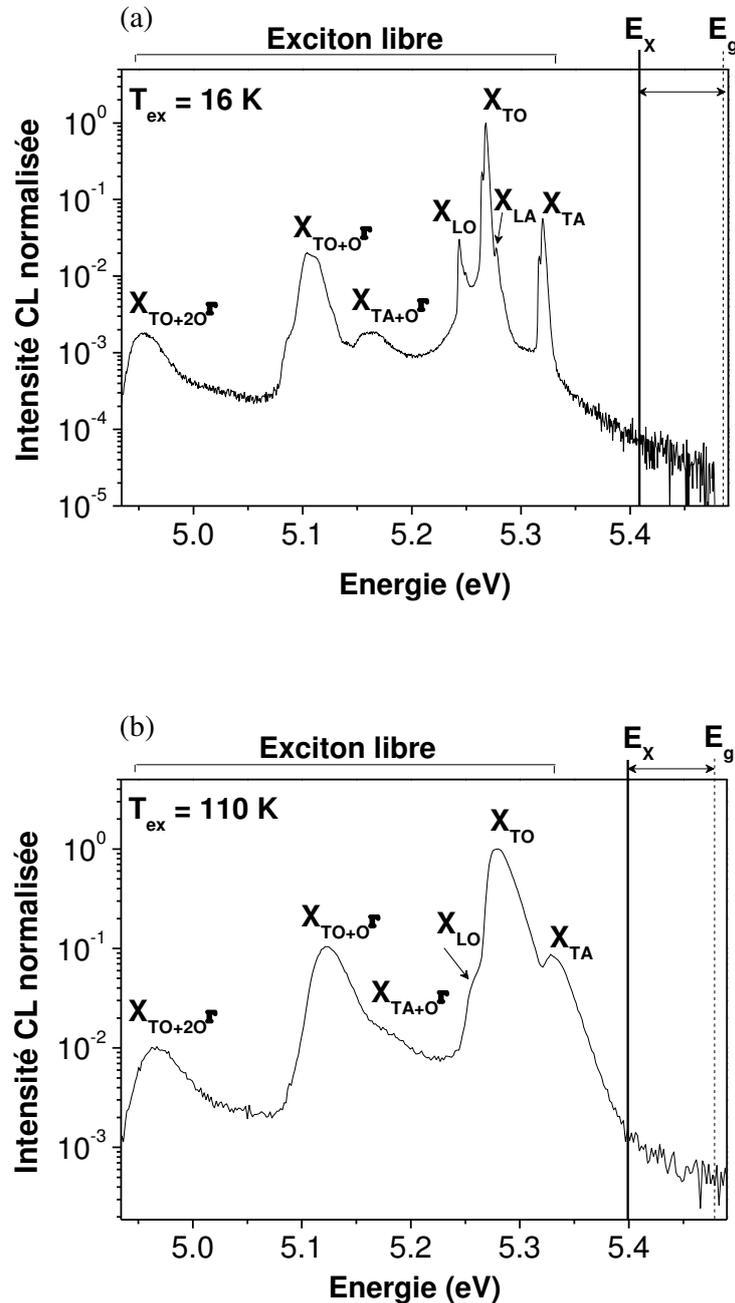


Figure (I.12) Spectres CL montrant l'ensemble des recombinaisons radiatives associées à l'exciton libre dans un échantillon de diamant massif à deux températures du gaz excitonique (a) $T_{ex} = 16\text{ K}$. (b) $T_{ex} = 110\text{ K}$. Noter que l'énergie de bande interdite du diamant varie peu entre 16 et 110K.

VI. Recombinaisons de surface

Les surfaces et les interfaces des matériaux semiconducteurs sont généralement des endroits où leur arrangement atomique et leur structure électronique locale sont fortement perturbés par rapport au cristal tridimensionnel idéal (loin de la surface ou des interfaces), appelé cristal «massif». Les états localisés en surface agissent généralement comme des canaux de recombinaison non radiative efficaces pour les porteurs de charge. Cet effet se manifeste par la diminution de la durée de vie des porteurs en surface. L'effet de recombinaison de surface est alors pris en compte dans la durée de vie globale des porteurs par [Langer1995]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_s} \quad (\text{I.31})$$

où τ_s est la durée de vie en surface et τ_m est la durée de vie au cœur du matériau, loin des interfaces.

Pour un échantillon mince d'épaisseur t avec deux surfaces identiques, la durée de vie de surface s'exprime comme:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2v_s}{t} \quad (\text{I.32})$$

où v_s a la dimension d'une vitesse et est appelée vitesse de recombinaison de surface.

L'effet des recombinaisons en surface devient particulièrement critique pour les nanostructures où l'épaisseur active est faible. L'exemple des nanofils de GaAs est particulièrement frappant puisque les nanofils GaAs nus de diamètre inférieur à 100 nm ont une luminescence indétectable, i.e. un rendement de luminescence quasi-nul [Demichel2010]. Des techniques de passivation ont été développées pour réduire la densité de défauts de surface et limiter l'amplitude de v_s . Cette réduction peut se faire par un greffage de molécules (ex: ligands) ou d'atomes (ex: hydrogène) sur les liaisons pendantes en surface, ou encore par une encapsulation dans un matériau à grand gap (nanoparticules de type «cœur coquille» [Spinicelli2009]).

Le tableau IV montre les valeurs de la vitesse de recombinaison de surface pour différents semiconducteurs. On observe que l'effet de surface varie fortement d'un semiconducteur à un autre. Dans le silicium, une étude expérimentale a montré que la vitesse de recombinaison de surface peut également varier entre 10^4 et 10^6 cm/s selon la nature de la surface et les techniques de passivation utilisées [Baek2005]. La vitesse de recombinaison de surface de ZnO a été évaluée en utilisant la spectroscopie résolue en temps de la photoluminescence sur des nanotubes de ZnO de différents diamètres [Zhao2008]. La vitesse de recombinaison de surface varie entre $1,5 \cdot 10^6$ et $4,5 \cdot 10^6$ cm/s. Ce sont les seules données expérimentales disponibles à l'heure actuelle pour ZnO. Récemment, sur du diamant CVD (Element6), Kozák et al. ont mesuré par photoluminescence résolue en temps, une vitesse de $2 \cdot 10^5$ cm/s [Kozák2012] sur une surface polie mécaniquement et hydrogénée, et de l'ordre de 10^6 cm/s sur une surface de diamant simplement découpée au laser. Ces mesures donnent donc un premier ordre de grandeur de la vitesse des recombinaisons de surface du diamant.

	GaAs	Si	Diamant	ZnO	CdSe
v_s (cm/s)	10^7 [Casey1977]	$10^4 - 10^6$ [Baek2005]	$2 \cdot 10^5 - 10^6$ [Kozák2012]	$1,5 - 4,5 \cdot 10^5$ [Zhao2008]	$< 10^2$ [Rosenwaks1990]

Tableau IV: Vitesses de recombinaison de surface de différents semiconducteurs.

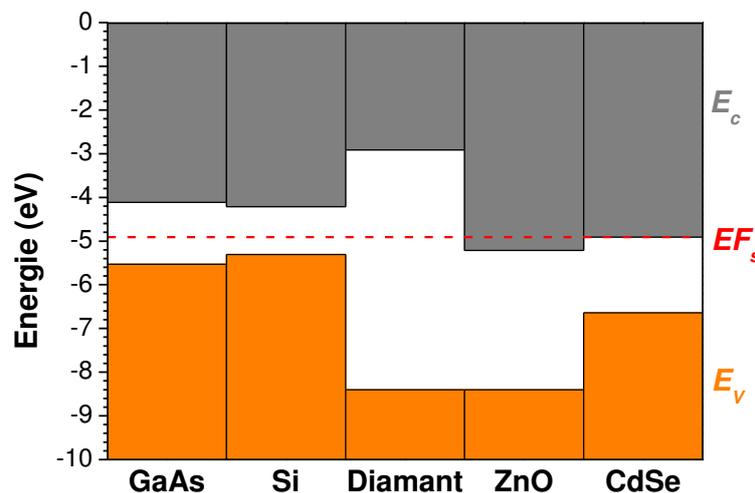


Figure (I.13) Energie de stabilisation de Fermi E_{F_s} pour les semiconducteurs du tableau IV. Les valeurs E_{F_s} expérimentales sont tirées de [Langer1995], théorique et expérimentale pour ZnO [Van de Walle2006] [Detert2014] et de la position calculée pour le niveau H^+/H^0 de l'hydrogène dans le diamant [Goss2002]. Les valeurs de l'énergie du gap des semiconducteurs à 300 K ont été prises de [Kittel1986].

Un critère simple, mais qualitatif, pour estimer l'ordre de grandeur des vitesses de recombinaison de surface suppose que les centres recombinants en surface sont les liaisons pendantes. La position du niveau d'énergie dans le gap associé aux liaisons pendantes peut être prédite par une référence d'énergie universelle connue comme l'énergie de stabilisation de Fermi « EF_s » [Lannoo1987]. La position de EF_s par rapport au niveau du vide sert aussi à estimer les offsets de bande entre semiconducteurs, le niveau électronique de l'hydrogène etc... Une recombinaison de surface lente est attendue dans les semiconducteurs où EF_s se situe à proximité de la bande de conduction ou de la bande de valence. Au contraire, lorsque EF_s est au milieu du gap, une recombinaison de surface beaucoup plus rapide est prévue [Langer1995].

Dans le cas de GaAs, du silicium ou du diamant, EF_s est proche de milieu du gap. On peut donc attendre une vitesse de recombinaison de surface élevée, ce qui est bien le cas expérimentalement. Les plus faibles vitesses de recombinaison de surface ont été mesurées pour CdSe et InAs. Dans ces deux cas, l'énergie de stabilisation de Fermi est très proche de la bande de conduction. Une vitesse inférieure à 10^2 cm/s a pu être mesurée pour CdSe [Rosenwaks1990]. Dans le cas de ZnO, le niveau de référence est situé dans la bande de la conduction [Van de Walle2006]. Ainsi, une vitesse de recombinaison de surface lente est attendue, contrairement aux résultats des premières expériences citées ici [Zhao2008].

Dans ce travail sur la diffusion des porteurs et des excitons dans le diamant et ZnO, la recombinaison non radiative de surface est un effet qu'il faudra prendre en compte dans la mesure de la longueur de diffusion des porteurs de charge.

VII. Etat de l'art et problématique

La connaissance de la longueur de diffusion des porteurs en excès dans les semiconducteurs a un grand intérêt dans la conception des dispositifs optoélectroniques. Elle trouve son importance dans les jonctions $p-n$ qui entrent dans de nombreuses applications comme les transistors bipolaires, les diodes électroluminescentes, les diodes laser... Au cours des dernières années, plusieurs études ont porté sur la mesure de la longueur de diffusion dans les matériaux semiconducteurs émergents, à large bande interdite comme le diamant et le ZnO.

Diffusion dans ZnO. Des mesures de la diffusion excitonique dans le binaire ZnO ont été réalisées sur des échantillons massifs et des nanofils de ZnO. R. L. Weiher a déterminé par photoluminescence une longueur de diffusion excitonique effective de l'ordre de 200 nm à 77 K dans ZnO massif [Weiher1972]. M. Noltemeyer a utilisé la cathodoluminescence pour mesurer la longueur de diffusion excitonique en fonction de la température sur des substrats commerciaux de ZnO. Il a trouvé une longueur de diffusion à 5 K de 140 nm. Cette longueur de diffusion croît jusqu'à atteindre une valeur maximale de 220 nm à 20 K. Au-delà de 20 K, une décroissance quasi monotone est observée (110 nm à 300 K) [Noltemeyer2012]. En utilisant des nanofils de ZnO, J.S. Hwang et al., ont mesuré, hors de la zone de déplétion d'une diode Schottky, une longueur de diffusion excitonique de 200 nm à 5 K [Hwang2011].

Diffusion dans ZnMgO. Sur des hétérostructures ZnO/Zn_{0.83}Mg_{0.17}O fabriquées par ablation laser, J. Zippel et al. ont estimé par CL une longueur de diffusion excitonique de 135 nm à 10 K et une valeur inférieure à 75 nm à 300 K [Zippel2009]. Des mesures de la longueur de diffusion excitonique dans Zn_{0.8}Mg_{0.2}O à basse température (5 K) ont été aussi réalisées par CL sur des nanofils ZnO/ZnMgO [Yoo2008]. Yoo et al. ont calculé une longueur de diffusion excitonique de l'ordre de 100-150 nm pour des nanofils de diamètre 120-150 nm. Ces mesures nécessitent d'être confirmées et précisées, tout d'abord parce que le diamètre du faisceau d'électrons utilisé était peu inférieure ($\phi = 50$ nm) à la longueur de diffusion excitonique mesurée et la distance entre deux impacts consécutifs de faisceau était $\sim 75 \pm 5$ nm, également proche de L_D . L'influence des recombinaisons de surface reste à prendre en compte dans ZnO.

Diffusion dans le diamant. P. Ščajev et al., ont appliqué des techniques optiques non linéaires résolues en temps pour l'étude de la recombinaison des porteurs libres et les processus de diffusion dans le diamant CVD (le même échantillon qu'au chapitre 5) d'épaisseur 420 μm . Les mesures simultanées de durée de vie et de diffusivité des porteurs libres ont fourni des longueurs de diffusion qui varient de 1 à 50 μm [Ščajev 2013]. D'autre part, une étude par CL a été réalisée au GEMaC, avant mon arrivée au laboratoire, sur la section transversale de structures en diamant isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Elle a révélé une longueur de diffusion excitonique de l'ordre de 7,9 μm à 10 K dans le diamant ^{13}C non dopé [Barjon2012]. Dans les semiconducteurs à gap indirect, la durée de vie des porteurs est très longue. Cela explique les longueurs de diffusion ~ 100 fois plus élevées dans le diamant que dans ZnO.

En examinant la littérature, on peut observer que la plupart des résultats d'étude de diffusion ont été analysés sans tenir compte de l'effet de recombinaison de surface. Or on sait que l'effet non radiatif de la surface est un paramètre essentiel qui peut réduire la durée de vie des porteurs et des excitons, en particulier lorsque la dimensionnalité de la structure diminue. Par exemple, dans les nanofils, on s'attend à obtenir une longueur de diffusion plus faible que dans le matériau massif car les recombinaisons non radiatives y jouent un rôle important. En plus, d'autres effets interviennent à basse température, comme les phénomènes de localisation dans les alliages ternaires (ex: ZnMgO) qui n'ont pas été discutés non plus.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, on peut constater que les longueurs des diffusions sont, dans tous les cas, inférieures à 200 nm. Cependant, les études réalisées jusqu'ici souffrent de larges incertitudes expérimentales à cause d'une faible résolution en excitation. En effet, des faisceaux électroniques d'une largeur de l'ordre de 50 nm sont utilisés dans des microscopes à émission thermo-ionique. Dans ce travail, nous utilisons un microscope à émission de champ permettant de contrôler précisément la zone d'excitation, avec un volume de génération de l'ordre de quelques nanomètres (voir chapitre 2).

Température	ZnO	ZnMgO	diamant
5-10 K	140-200 nm [Noltemeyer2012] [Hwang2011]	135 nm [Zippel2009]	8 μm [Barjon2012]
77-80 K	200 nm [Weiher1972]	-	2-12 μm [Ščajev 2013]
300 K	110 nm [Noltemeyer2012]	< 75 nm [Zippel2009]	20-50 μm [Ščajev 2013]

Tableau V: Résumé des mesures de la longueur de diffusion effectuées sur ZnO, ZnMgO et diamant à différentes températures (5-300 K). Il est remarquable que les longueurs de diffusion sont 10 à 100 fois plus grandes dans le diamant que dans ZnO. C'est une conséquence des durées de vie longues ($\sim \mu\text{s}$) des porteurs de charge dans les semiconducteurs à gap indirect.

L'objectif de ce travail est de mieux connaître les phénomènes de diffusion des porteurs de charge injectés dans ZnO et le diamant. Dans ZnO, cela a consisté à étudier la diffusion dans des multicouches ZnO/ZnMgO avec une résolution spatiale nanométrique en excitation. C'est l'objet du chapitre 3. Dans le diamant, les mesures précédentes du laboratoire [Barjon2012] nécessitaient une étude plus approfondie du point de vue des recombinaisons non radiatives de surface et de la température. C'est l'objet du chapitre 4 qui porte sur la diffusion dans des multicouches de diamant à variation de composition isotopique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Au cours de cette

étude sur le diamant, nous avons découvert la formation des polyexcitons. Ce résultat a été publié avant nous par un groupe japonais [Omachi2013] en photoluminescence. Nos résultats sur la formation des polyexcitons dans les puits de diamant ^{12}C insérés dans des barrières de diamant ^{13}C font l'objet du chapitre 5.

Conclusion

Dans ce chapitre d'introduction, nous avons commencé par présenter les matériaux étudiés, le diamant, l'oxyde de zinc et ZnMgO riche en zinc, ainsi que leurs propriétés électroniques. Ensuite nous avons abordé les bases de la physique des excitons, dont les effets sont forts dans ces matériaux de large bande interdite. La coexistence des populations d'excitons et de porteurs libres a été décrite théoriquement, et le déplacement de l'équilibre entre ces populations a été mis en évidence en fonction de la température et du niveau d'injection.

Puis nous avons abordé la diffusion des porteurs de charge en excès (sous forme excitonique ou libre) et leurs mécanismes de recombinaison dans les gaps directs (ZnO) et indirects (diamant). Les solutions de l'équation de diffusion ont été fournies et seront des outils pour mesurer la longueur de diffusion effective des charges en excès dans ZnO (chapitre 3) et le diamant (chapitre 4). Enfin, nous avons introduit la problématique des recombinaisons de surface qui sera objet d'une discussion détaillée dans les chapitres 3 et 4.

Chapitre 2: Partie expérimentale

Le but de ce chapitre est d'introduire la spectroscopie de cathodoluminescence (CL). Pour cela, les trajectoires des électrons incidents à l'intérieur de nos échantillons ainsi que l'énergie qui y est déposée seront simulées par Monte-Carlo. Ensuite, nous exposerons le principe d'une expérience de diffusion de porteurs par CL destinée à mesurer leur longueur de diffusion. L'accent sera mis sur la résolution en excitation. Enfin, la température du gaz excitonique sera mesurée dans le diamant.

I. Génération et recombinaison des porteurs en cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) est l'émission de la lumière d'un matériau soumis à un bombardement électronique (rayon cathodique). L'interaction du faisceau d'électrons avec le matériau est de deux types. La première, de type élastique, conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés. Le deuxième type, de type inélastique, aboutit à des émissions d'électrons secondaires (SE), d'électrons absorbés, de rayons X, d'électrons Auger et d'émissions de photons dans les domaines ultraviolet, visible et infrarouge (CL). Une grande partie de l'énergie incidente est transformée en chaleur.

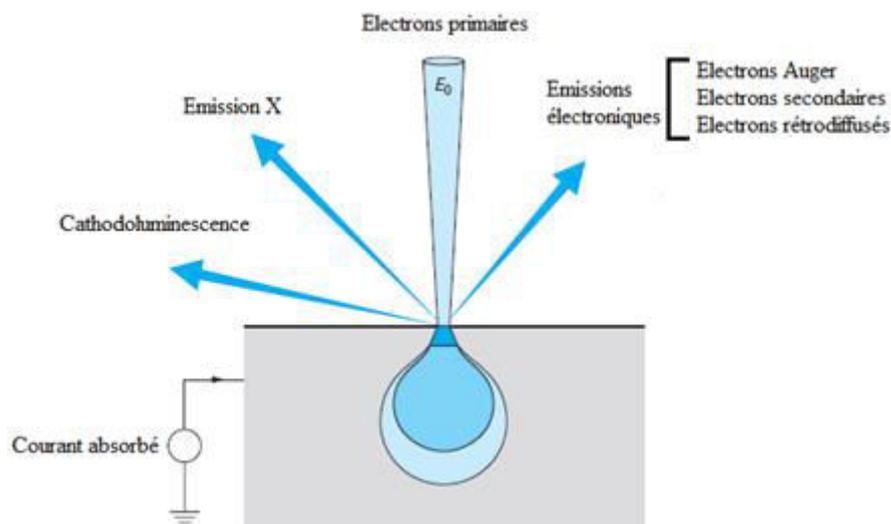


Figure (II.1) Emissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions électron-matière.

Ces deux types d'interaction se traduisent par une perte énergétique des électrons incidents le long des trajectoires des électrons à l'intérieur du semiconducteur. Cette énergie fournie au semiconducteur est la source de la génération des porteurs de charge en excès. Suite à l'interaction électron-matière, le nombre total de paires électron-trou créées par unité de temps est donné par l'équation ci-dessous [Davidson1980]:

$$G = \frac{Vi(1-f)}{eE_i} \quad (\text{II.1})$$

où V est la tension d'accélération des électrons, i est le courant de faisceau, e est la charge élémentaire, E_i est l'énergie moyenne nécessaire pour former une paire électron-trou et f est le coefficient de rétrodiffusion (la fraction d'énergie perdue par la rétrodiffusion des électrons).

L'énergie E_i est liée à l'énergie de la bande interdite du semiconducteur. Elle est donnée par l'équation empirique suivante [Klein1968]:

$$E_i = 2,8 E_g + M \quad (\text{II.2})$$

avec $0 < M < 1\text{eV}$, constante qui dépend du matériau. En pratique, l'énergie de création d'une paire est souvent estimée à trois fois la largeur de la bande interdite ($E_i \approx 3E_g$).

Les paires électron-trou créées possèdent une énergie cinétique bien supérieure à l'énergie thermique moyenne du réseau (porteurs «chauds»). Elles relaxent rapidement à l'équilibre thermique avec le réseau cristallin dans un temps de l'ordre de 10^{-12} s. Ce temps est bien inférieur à leur durée de vie qui est limitée par les différents mécanismes de recombinaison (voir figure (II.2)). Elles se déplacent alors soit sous l'effet du gradient de leur concentration (diffusion), soit sous l'effet de champ électrique (conduction).

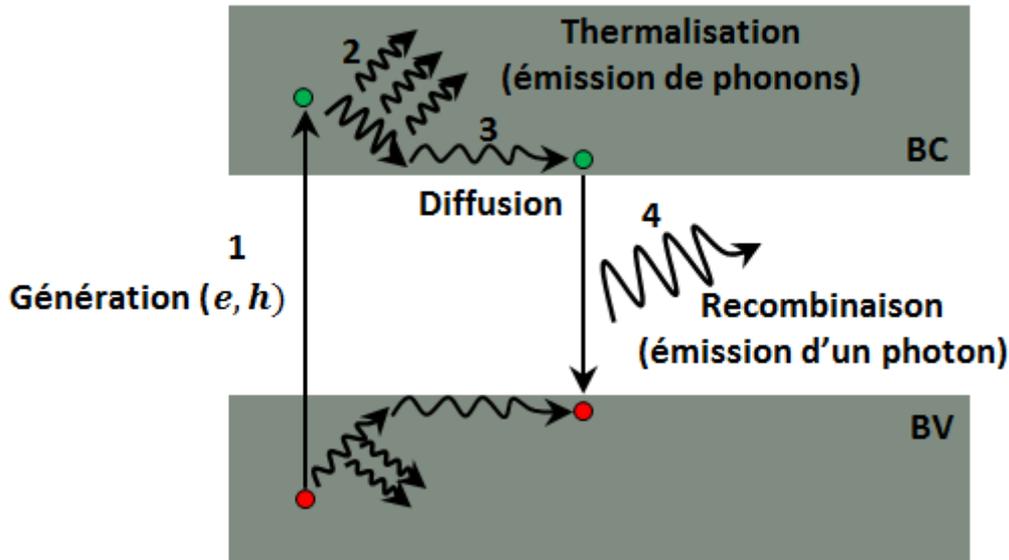


Figure (II.2) Mécanismes (1)-(2)-(3) précédant la recombinaison (4) des porteurs de charge en excès lors d'une expérience de cathodoluminescence. D'après le cours de B. Sieber aux Techniques de l'Ingénieur [Sieber2012].

I.1. Distribution spatiale des paires électron-trou générées

En pratique, la génération des paires électron-trou n'est pas ponctuelle mais présente une distribution spatiale autour du point d'impact $g(\mathbf{r})$, appelée fonction de génération. On parle également souvent en première approximation du volume de génération dont la forme est discutée dans ce qui suit. Historiquement, du fait des trajectoires électroniques qui dessinent une forme d'une poire, le volume de génération a souvent été modélisé par une sphère [Davidson1977]. Cette approximation est particulièrement éloignée de la réalité pour décrire la distribution spatiale des paires électron-trou générées. La forme du volume de génération est en réalité plus compliquée: les surfaces iso-énergie déposée sont proches de la forme d'un cigare aux énergies élevées et s'étalent sous la forme d'une poire aux énergies faibles [Toth1998].

Dans cette thèse, nous avons utilisé un calcul numérique de type Monte-Carlo (logiciel libre casino 2.48 [Drouin2007]) pour étudier la distribution et la perte énergétique des électrons dans les semiconducteurs utilisés. C'est une méthode probabiliste qui permet de simuler la trajectoire d'un électron injecté dans un semiconducteur [Singh1993] et d'évaluer sa perte d'énergie au profit du semiconducteur, le long de cette trajectoire. Le déplacement des électrons est balistique et les interactions aléatoires électron-semiconducteur sont instantanées. La simulation Monte-Carlo dans la figure (II.3.) montre les trajectoires simulées de 50 électrons incidents à 10 kV dans ZnO et le diamant.

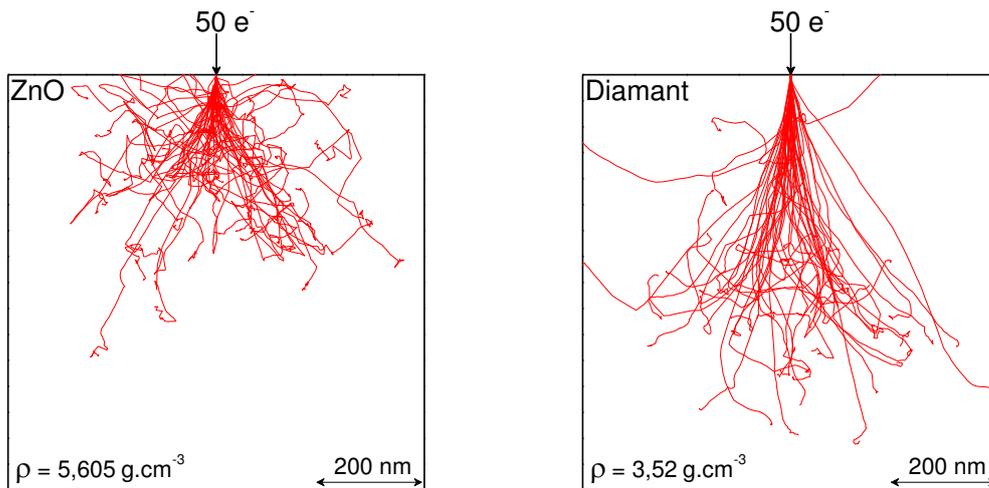


Figure (II.3) Trajectoires de 50 électrons accélérés à 10 kV pénétrant ZnO et le diamant. Les simulations ont été réalisées par Monte-Carlo avec le logiciel libre Casino 2.48.

Le volume de génération varie d'un semiconducteur à un autre et dépend principalement de sa masse volumique ρ . La figure (II.4) représente, d'après le calcul de Monte-Carlo, l'énergie déposée par les électrons incidents en fonction de la profondeur dans ZnO et le diamant pour différentes tensions d'excitation.

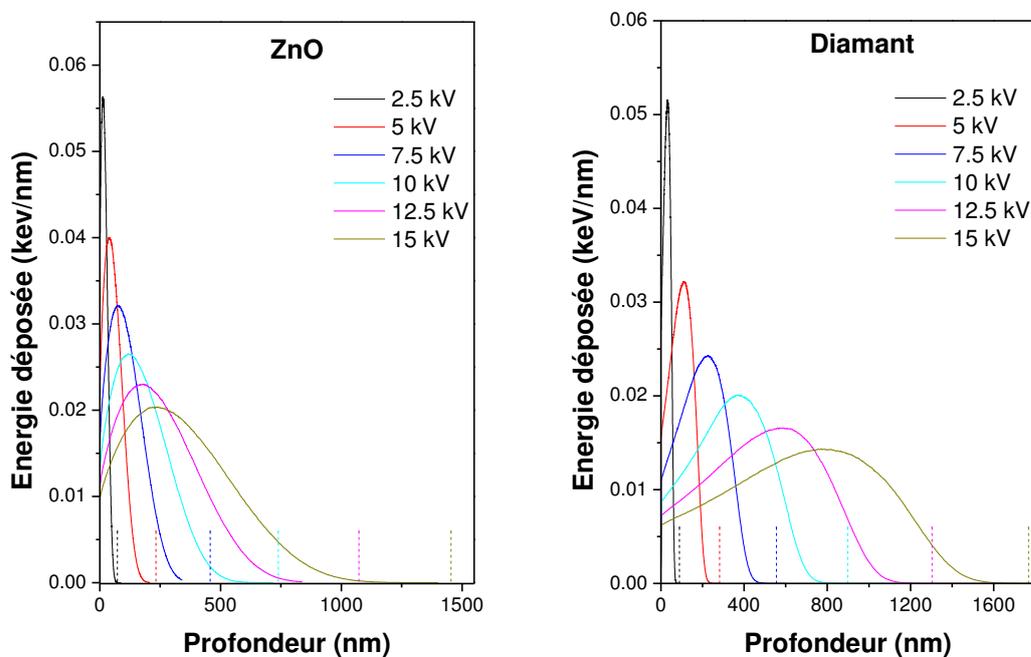


Figure (II.4) Energie déposée dans ZnO et dans le diamant en fonction de l'énergie du faisceau incident (le nombre d'électrons simulés est égal à 1000000). Les barres verticales matérialisent R tel que calculé par la relation empirique de l'équation (II.3).

Avant que les calculs Monte-Carlo ne deviennent répandus et faciles d'utilisation, la profondeur de pénétration maximale R des électrons était estimée à l'aide de relations empiriques. Dans la littérature, plusieurs expressions empiriques ont été proposées pour la profondeur de pénétration maximale R [Everhart1971] [Kanaya1972]. Une expression plus précise a été proposée par Kanaya and Okayama [Kanaya1972]:

$$R = \left(\frac{0,0276 A}{\rho Z^{0,889}} \right) V^{1,67} \quad (\text{II.3})$$

où A représente la masse molaire (g/mol), Z le numéro atomique et ρ la masse volumique (g/cm⁻³). Dans cette expression R est exprimée en μm et V en kV. L'application numérique donne $R_{\text{diamant}} = 0,0192 V^{1,67}$ et $R_{\text{ZnO}} = 0,0158 V^{1,67}$ pour le diamant et ZnO respectivement. On voit sur la figure (II.4) que les relations empiriques donnent le bon ordre de grandeur de la profondeur de pénétration maximale R des électrons. On remarque que le maximum de l'énergie déposée est situé à environ 1/5 à 1/3 de la profondeur de pénétration R . Le calcul de la fonction de génération passe aujourd'hui par des simulations Monte-Carlo, dont la précision est bien établie expérimentalement.

I.2. Recombinaisons radiatives

L'excitation d'un semiconducteur par un faisceau d'électrons crée localement des porteurs de charge en excès. Il s'agit de paires électron-trou qui peuvent être liées (excitons) ou libres selon la température et la puissance d'excitation (cf. paragraphe III.2 du chapitre 1). Le retour à l'équilibre se fait par des émissions de cathodoluminescence qui ont lieu après une thermalisation des porteurs et leur diffusion dans le matériau. En cathodoluminescence, nous mesurons l'intensité de luminescence $I(\lambda)$ en fonction de longueur d'onde λ , intensité proportionnelle au flux de photons émis. La conversion en énergie se fait suivant cette relation:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,84}{\lambda} \quad (\text{II.4})$$

où E est exprimé en eV et λ en nm.

L'intensité radiative est proportionnelle au peuplement du niveau excité par un nombre N de paires (e, h) et inversement proportionnelle à la durée de vie radiative τ_{rad} de ces paires:

$$I(E) = \frac{N}{\tau_{rad}} \quad (\text{II.5})$$

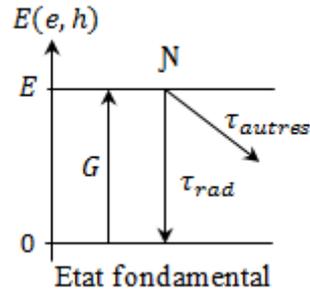


Figure (II.5) Diagramme énergétique d'un système à 2 niveaux.

Dans un schéma à 2 niveaux, on peut voir que l'évolution au cours du temps de la population N de porteurs peuplant le niveau E en fonction du temps s'écrit:

$$\frac{dN}{dt} = G - \frac{N}{\tau} \quad (\text{II.6})$$

avec G le taux de génération total (s^{-1}) décrit par l'équation (II.1) et $\tau^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{autres}$ où τ est le temps de déclin (durée de vie totale) et τ_{autres} la durée de vie des transitions autres (non radiatives ou radiatives à une énergie plus basse).

En régime permanent (excitation continue), on obtient $N = G\tau$ et l'intensité radiative collectée par le détecteur à l'énergie E est égale:

$$I(E) = \frac{G\tau}{\tau_{rad}} \quad (\text{II.7})$$

On appelle rendement quantique interne le rapport $\eta = \tau/\tau_{rad}$.

Comme la durée de vie radiative d'un exciton est plus courte dans les semiconducteurs à gap direct ($\sim ns$) que dans ceux à gap indirect ($\sim \mu s$), le rendement quantique interne est plus important pour les gaps directs que pour les gaps indirects surtout à température ambiante. Par exemple, dans le cas du diamant, le temps de déclin $\tau \sim 10 ns$ à 300 K [Takiyama1996] est très faible devant la durée radiative $\tau_{rad} \sim \mu s$. La luminescence est alors limitée par les recombinaisons sur les autres canaux (ex: la présence d'azote «tue» la luminescence au gap du diamant, ainsi que les défauts structuraux et les dislocations...).

II. Principe d'une expérience de diffusion par cathodoluminescence

La mesure directe de la longueur de diffusion par cathodoluminescence nécessite des hétérostructures puits/barrière (ZnO/ZnMgO et diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$). La figure (II.6) (a) montre le principe de l'expérience de diffusion à une dimension avec une telle hétérostructure.

Le puits est situé entre deux barrières de bande interdite plus élevée. Une excitation par un faisceau d'électrons focalisé permet de générer des paires électron-trou en excès dans la barrière à une distance x du puits.

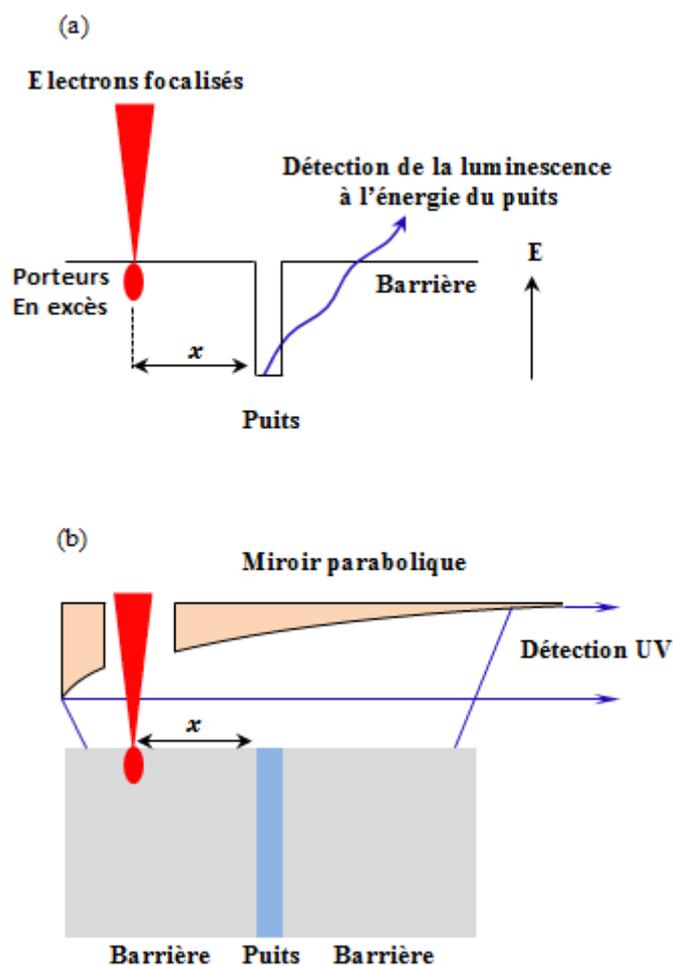


Figure (II.6) (a) Principe de base de l'expérience de diffusion à 1D. (b) Schéma de mise en œuvre expérimentale en CL. Un balayage linéaire est effectué perpendiculairement au plan du puits de collecte, sur la section transverse de l'hétérostructure.

Selon les conditions d'injection et de température, cette diffusion est excitonique, ambipolaire ou dominée par celle des porteurs minoritaires. Ces porteurs en excès diffusent dans la barrière et une partie de ces porteurs est collectée par le puits. A une dimension, en régime

permanent, la solution de l'équation de diffusion est simple. Le nombre N de porteurs collectés par le puits est fonction de la distance x du point d'impact électronique au puits et est donnée par [Philibert1985]:

$$N_{puits}(x) = N_{puits}(0) \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) \quad (\text{II.8})$$

où L_D est la longueur de diffusion **dans la barrière** de l'hétérostructure. Comme l'intensité émise par le puits est proportionnelle au nombre de porteurs collectés (équation (II.7)), on obtient :

$$I_{puits}(x) = I_{puits}(0) \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) \quad (\text{II.9})$$

$I_{puits}(0)$ représente l'intensité radiative maximale pour une excitation localisée au niveau du puits.

En pratique, l'expérience se fait à trois dimensions. Dans la figure (II.6) (b), on montre la géométrie 3D utilisée pour mesurer la diffusion des porteurs en excès par cathodoluminescence. Un balayage linéaire du faisceau d'électrons est effectué le long de l'hétérostructure préparée en section transverse. Le semiconducteur est assimilé à un milieu semi-infini. L'équation (II.9) à 1D reste valide dans cette géométrie [Sieber1990], du moment que la vitesse de recombinaison de surface est faible. Dans le cas où l'effet de surface est important, cette équation mesure une longueur de diffusion effective. Des modèles théoriques plus compliqués prennent en considération l'effet de surface lorsque la vitesse de recombinaison de surface est importante [Donolato1982].

Le rayonnement de cathodoluminescence est collecté par un miroir parabolique. Celui-ci est percé d'une ouverture qui laisse passer les électrons incidents. Ce miroir est placé à l'intérieur du MEB au-dessus de l'échantillon, avec le puits de collecte positionné au foyer de la parabole du miroir. Le faisceau de lumière issu de l'échantillon est ainsi collimaté et envoyé vers le dispositif d'analyse spectrale. Les détails du dispositif expérimental sont donnés au §III). Pour mesurer par CL la longueur de diffusion des porteurs en excès, on s'intéressera principalement à l'analyse du rayonnement émis à l'énergie du puits de collecte.

III. Dispositif expérimental

Dans cette étude par cathodoluminescence, le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé comme source d'excitation. Dans cette configuration, la détection des électrons secondaires (SE) est utile pour faire des images de la topographie de surface des échantillons. Pour les échantillons isolants (ex: diamant), l'évacuation des charges électriques qui peuvent s'accumuler est effectuée grâce au dépôt d'une couche d'or semi transparente de l'ordre de 50 Å.

L'intérêt du MEB JEOL 7001F utilisé dans ce travail est qu'il est équipé d'un canon à électrons à émission de champ. Cela permet de disposer d'un faisceau d'électrons focalisé, avec un diamètre ϕ qui varie entre 1,2 et 3 nm selon les conditions d'excitation. La tension d'accélération des électrons peut varier entre 1 - 30 kV. La résolution ultime du microscope pour les images d'électrons secondaires est de 1,2 nm à 30 kV. Elle correspond à la taille du faisceau. Dans les conditions de la cathodoluminescence (courant et distance de travail plus importants à cause de l'encombrement du miroir parabolique), la taille du faisceau est plus grande. A une distance de travail de 10 mm, un courant de 5 nA à 15 kV, le constructeur garantit une taille de sonde inférieure à 3 nm. Cela signifie qu'on peut avoir une bonne résolution d'excitation dans l'étude de la diffusion à l'échelle nanométrique (voir paragraphe §IV).

Analyse d'une zone d'intérêt en faisceau fixe (mode spot). Dans ce mode d'analyse, on repère une zone d'intérêt sur l'image SE. Le balayage est arrêté, le faisceau est fixe, focalisé sur la zone d'intérêt. On enregistre le spectre de la zone.

La collection des recombinaisons radiatives est réalisée à l'aide d'une portion de miroir parabolique RPM2000 (miroir Alu avec dépôt MgF_2) percée d'une ouverture permettant de laisser passer les électrons incidents. Pour collimater le faisceau vers le système d'analyse spectrale, le foyer de parabole est bien positionné au niveau d'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon. Ceci nécessite un alignement optique délicat réalisé suivant (x, y, z) au μm près et à réajuster à chaque changement d'échantillon. Ce faisceau collimaté sort du MEB à travers un hublot et pénètre dans un boîtier à injection achromatique (combinaison d'un miroir plan et d'un miroir sphérique) qui permet de refocaliser le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur.



Information spatiale et spectrale : $I_{CL}(\lambda, x, y)$

Logiciel de traitement => cartographie de I_λ ,
FWHM, $\lambda(I_{max})$, etc...

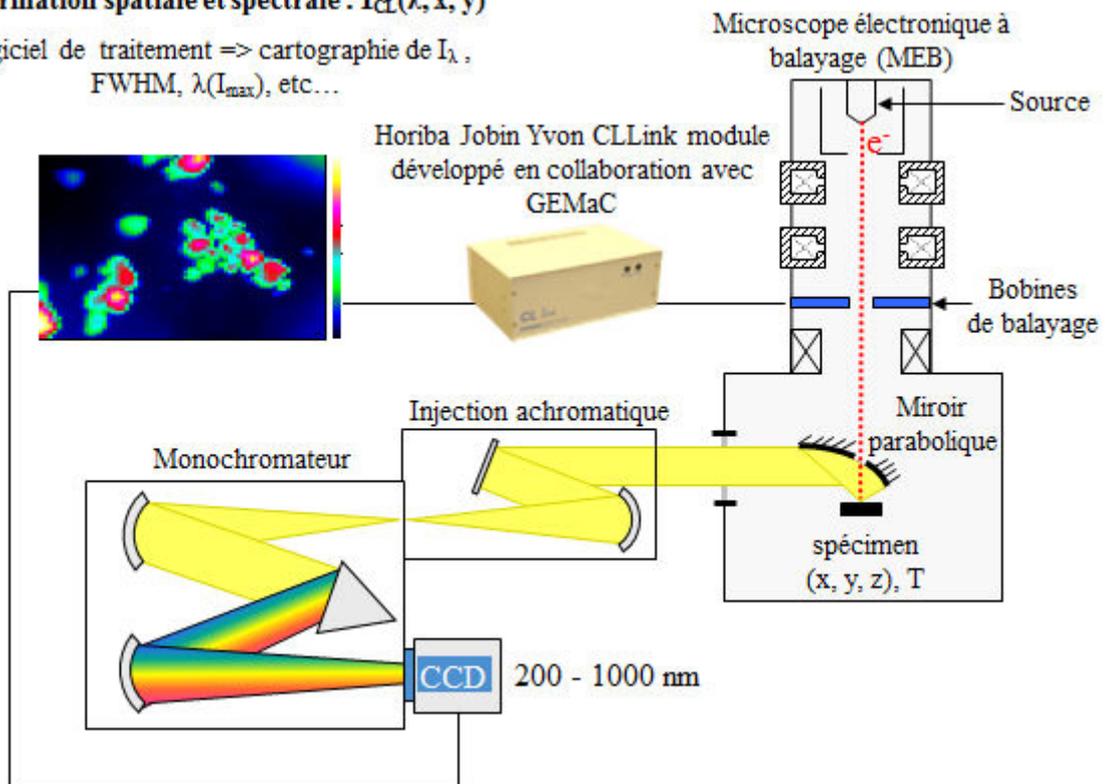


Figure (II.7): Photo et schéma simplifié du dispositif expérimental.

L'analyse spectrale du signal CL est basée sur un système optique de haute sensibilité dans l'UV (système Horiba Jobin Yvon SAS). La lumière est recueillie à la fente d'entrée du monochromateur TRIAX550 de distance focale 55 cm. Il est équipé de deux réseaux de diffraction en réflexion (600 et 1800 traits/mm blazés respectivement à 300 et 250 nm) qui permettent de séparer les longueurs d'onde. Le choix du réseau de diffraction dépend du niveau de résolution voulu pour l'expérience: plus le nombre de traits est important, plus on augmente la résolution spectrale. La résolution spectrale dépend aussi de l'ouverture de la fente d'entrée du monochromateur. La résolution spectrale atteint 0,02 nm pour des spectres de haute résolution enregistrés avec le réseau 1800 traits/mm. Ce monochromateur est équipé sur sa première sortie d'un dispositif CCD en silicium à la sensibilité renforcée dans l'UV. La caméra CCD forme un ensemble linéaire de 1024 fentes verticales d'environ 25 μm de large. Ce système permet de mesurer une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 1000 nm.

Images de cathodoluminescence. Pour réaliser les images CL, un photomultiplicateur *Hamamatsu* (R955 refroidi à -30°C par Peltier) est monté sur la deuxième sortie du monochromateur. Grâce à lui, on peut effectuer un balayage continu du faisceau d'électrons et faire des images CL en quelques secondes. Elles peuvent être filtrées à une longueur d'onde (monochromatique) ou intégrer la totalité du spectre d'émission (panchromatique ou polychromatique).

Cartographies et balayages linéaires (linescan). Le déplacement pas-à-pas du faisceau d'électrons est réalisé grâce au boîtier Horiba Jobin Yvon CL Link e-beam drive unit (développé en collaboration avec GEMaC), de façon synchronisée avec la caméra CCD pour l'acquisition des spectres. Il est ainsi possible d'obtenir une matrice de spectres (appelée aussi data-cube, ou spectre-image) ou de faire une simple acquisition de spectres le long d'une ligne (balayage linéaire). L'acquisition des données peut durer de quelques minutes à quelques heures selon le nombre de points et le signal-sur-bruit désirés. Un traitement ultérieur permet alors de construire des images filtrées à une longueur d'onde λ , ou des images de l'intensité totale, de la largeur à mi-hauteur FWHM ou de $\lambda(I_{max})$ par exemple.

Pour les expériences de diffusion, c'est ce dernier mode d'acquisition qui a été utilisé. Le miroir parabolique est fixe tandis que le faisceau d'électrons est en mode balayage linéaire. L'excitation électronique est faite point par point le long de la section transverse. Dans nos

expériences, le temps typique d'un balayage linéaire est de 1 min pour 128 spectres enregistrés tous les 4 nm avec un temps d'intégration de 0,5 s par point (ex: cas de la Fig. III.5).

IV. Résolution de l'excitation

L'extension latérale du volume de génération r_g donné dans l'équation (II.10) ci-dessous est un paramètre essentiel qui donne l'ordre de grandeur de la précision de l'expérience de diffusion :

$$r_g = \sqrt{\phi^2 + \sigma^2} \quad (\text{II.10})$$

où ϕ est le diamètre du faisceau d'électrons et σ est l'élargissement latéral dû aux collisions des électrons dans le matériau.

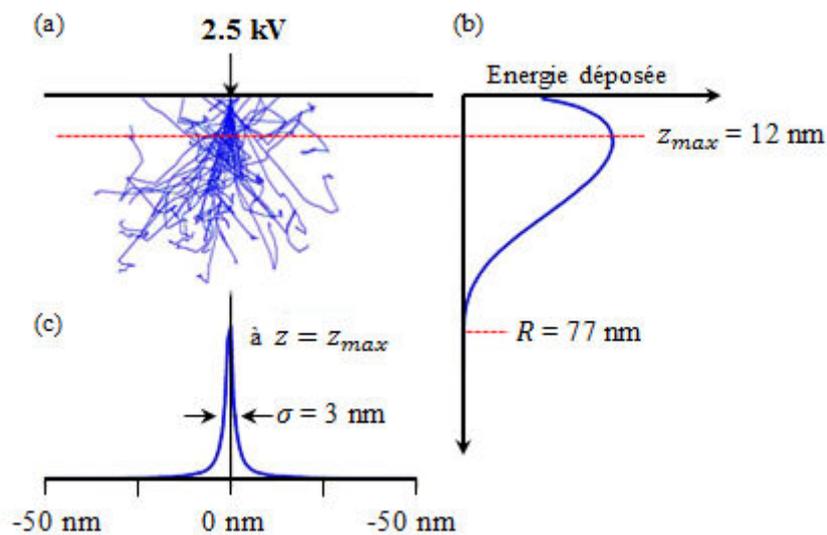


Figure (II.8): Résultats de simulations Monte-Carlo pour ZnO: (a) Trajectoires de 50 électrons pour une tension d'excitation de 2,5 kV. (b) Energie déposée en fonction de la profondeur de pénétration des électrons (c) Distribution latérale des électrons au maximum d'énergie déposée à $z = z_{max}$. La largeur à mi-hauteur $\sigma = 3$ nm. Les 3 figures sont à la même échelle.

Dans nos expériences, le diamètre du faisceau d'électrons focalisé est de dimension nanométrique grâce à l'utilisation d'un canon à électrons à émission de champ (field emission gun ou FEG). Par exemple, si on excite avec une tension d'accélération de 2,5 kV une structure de ZnO massif, on a $\phi \sim 3 \text{ nm}$ et la simulation Monte-Carlo montre que $\sigma \sim 3 \text{ nm}$ (figure (II.8)). En appliquant ces paramètres dans l'équation (II.10), on trouve une résolution

en excitation $r_g = 4$ nm. Ce résultat montre que la résolution spatiale en excitation est de quelques nanomètres et qu'elle est donc bien adaptée à la mesure de la longueur de diffusion à l'échelle nanométrique.

Il est à noter que l'extension spatiale du volume de génération de paires électron-trou est plus grande en profondeur (en z) que dans le plan. L'approximation sphérique du volume de génération présenté dans la littérature des années 1980 [Yacobi1986] est donc loin de la situation réelle où l'excitation électronique est beaucoup plus étendue en profondeur que latéralement (Figure II.8). Pour plus de détails, voir la référence [Toth1998].

V. Mesure de la température

Dans la chambre du MEB, les échantillons peuvent être refroidis grâce à un cryostat à hélium liquide Gatan. La température T est mesurée au niveau du porte-échantillon avec une diode Si. Il est possible également de chauffer le porte-échantillon, ce qui permet de régler la température entre 5 et 300 K avec le régulateur de température Gatan Smart Set Model 900 Cold Stage.

Dans le diamant, l'équation (I.29) permet de mesurer la température du gaz excitonique par ajustement des raies asymétriques de l'exciton libre. Sur la figure (II.9) (a), on observe un élargissement de la raie excitonique à haute énergie lorsque la température augmente de 23 K à 118 K. La température du gaz excitonique dans le diamant et la température mesurée expérimentalement sur le porte-échantillon sont comparées dans la figure (II.9) (b). Un décalage important est détecté à basse température.

Les mesures expérimentales pour un porte-échantillon à 5 K correspondent en fait à un gaz excitonique à 23 K dans cette expérience. L'écart entre les deux températures diminue régulièrement aux températures de plus en plus élevées.

Dans tout ce qui suit, T correspondra à la température du porte-échantillon et T_{ex} à celle mesurée pour le gaz d'excitons.

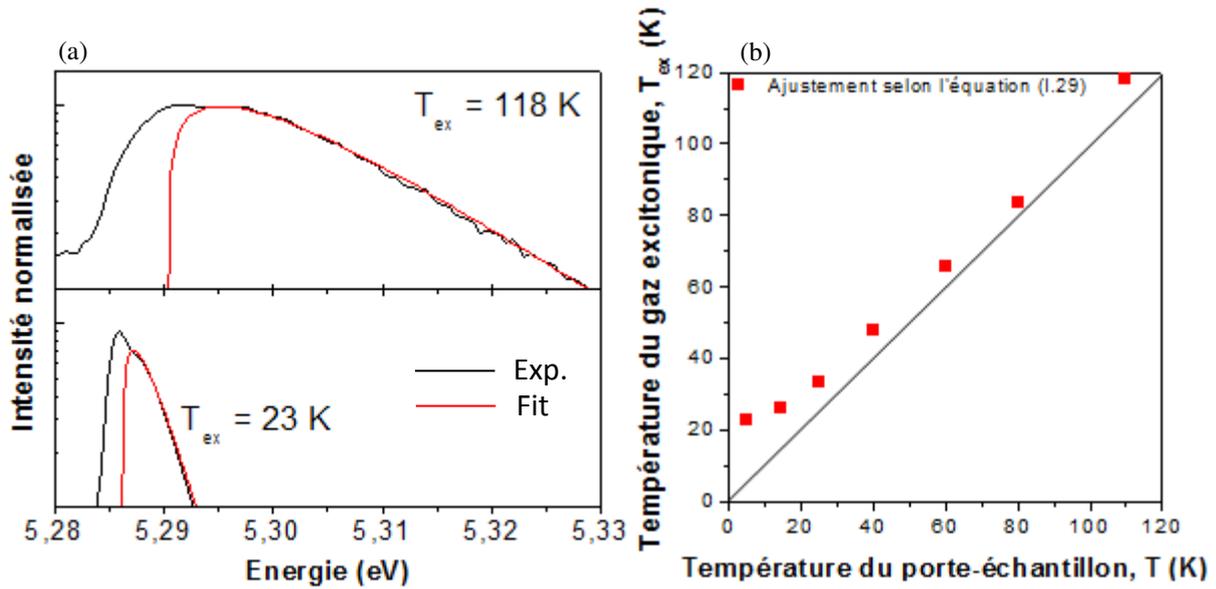


Figure (II.9) (a) Mesure de la température du gaz d'excitons dans le diamant à partir de la forme de raie de la recombinaison X_{TO} . (b) Comparaison de la température du gaz excitonique avec la température du porte-échantillon.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthode expérimentale envisagée dans ce travail pour l'étude de la diffusion des porteurs de charge en excès. En particulier, on a abordé l'intérêt d'utiliser les simulations Monte Carlo pour connaître précisément la distribution spatiale de paires électron-trou générées (volume de génération) dans les semiconducteurs étudiés. Ensuite, nous avons exposé le principe d'une expérience de diffusion par CL par la méthode du puits de collecte avec la description du dispositif expérimental utilisé dans ce travail. La résolution d'excitation est évaluée à $r_g(\text{ZnO}) \sim 4$ nm pour une tension de 2,5 kV grâce à l'utilisation d'un microscope électronique à émission de champ. Une telle résolution est indispensable pour mesurer des longueurs de diffusion dans la gamme nanométrique. Nous avons également mis en évidence l'écart entre la température du gaz excitonique dans le diamant par rapport à la température du porte-échantillon ($T = 5$ K correspond à $T_{ex} = 23$ K).

Chapitre 3: Diffusion des charges en excès dans des hétérostructures à base de ZnO

Dans ce chapitre, la diffusion des porteurs de charge en excès dans ZnMgO a été étudiée par cathodoluminescence à la température ambiante (300 K) dans deux hétérostructures à puits quantiques ZnMgO/ZnO/ZnMgO. Les mesures à basse température seront discutées en Annexe B. La méthode d'analyse CL présentée au chapitre 2 est basée sur le suivi des recombinaisons excitoniques au niveau du puits de collecte ZnO. Nous avons montré au chapitre 1 que la population d'excitons n'est pas forcément dominante à 300 K mais qu'elle dépend de la concentration de paires électron-trou injectées. La nature minoritaire, ambipolaire ou excitonique de la diffusion dans ZnMgO fera l'objet d'une discussion au dernier paragraphe de ce chapitre.

I. Présentation des échantillons étudiés

I.1. Conditions de croissance

La croissance des deux échantillons principaux (MS635 et MS637) étudiés dans ce chapitre a été réalisée au GEMaC par C. Sartel et V. Sallet de l'équipe Nanostructures Semiconductrices et Propriétés (NSP), dirigée par P. Galtier. La technique utilisée est l'épitaxie en phase vapeur à partir d'organométalliques (en anglais: Metal Organic Vapor Phase Epitaxy ou MOVPE) sur des substrats ZnO fournis par la société Crystec et orientés suivant le plan a (11 $\bar{2}$ 0). Le plan a est non polaire, ce qui évite l'apparition de champs électriques le long de la direction de croissance (voir les études en photoluminescence de ces échantillons réalisées lors de la thèse précédente [Haneche2011]). Ceci est important pour assurer une efficacité radiative constante en fonction du niveau d'injection (ex: pas d'écrantage de l'effet Stark) dans les puits quantiques ZnO utilisés comme une sonde de la diffusion des porteurs dans les couches ZnMgO.

Pour le procédé MOVPE, le bis(méthylcyclopentadienyl)magnésium ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_2$), le diéthyl-zinc ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ou DEZn) et l'oxyde nitreux (N_2O) ont été utilisés respectivement

comme sources du magnésium, du zinc et d'oxygène. Le gaz vecteur était l'hélium. Les couches ZnO et ZnMgO ont été déposées à 950 °C sous un rapport molaire élevé VI/II ($R_{\text{VI/II}} > 6000$) pour assurer une croissance bidimensionnelle 2D et des surfaces planes. La pression dans le réacteur était de 50 Torr. Dans les échantillons étudiés, la barrière est l'alliage ternaire ZnMgO et le puits quantique (PQ) est la couche ZnO d'épaisseur nanométrique (épaisseur ~ 5 nm visée d'après le temps de croissance). Un tel puits ZnO/ZnMgO est de type I. Les échantillons MS635 et MS637 sont constitués respectivement d'une et trois couches de ZnO insérées entre des couches $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. La composition de magnésium x_{Mg} dans les couches $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ est mesurée par EDX ($x_{\text{Mg}} = 8\%$). Dans le paragraphe III.1, la concentration de magnésium sera confirmée en CL.

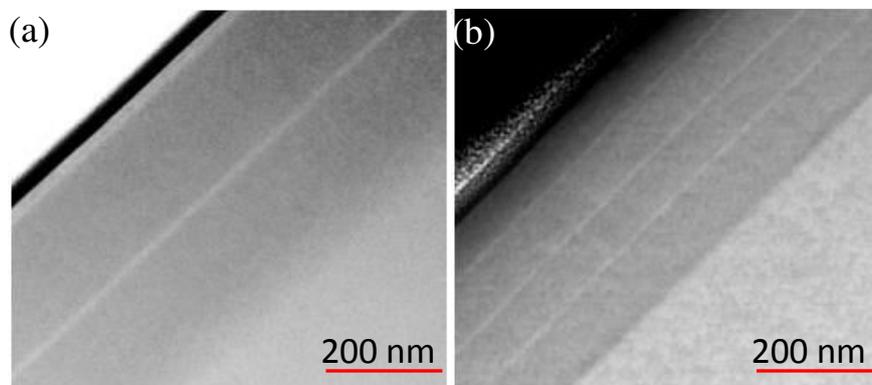


Figure (III.1): Images STEM-HAADF: (a) Échantillon MS635 avec un seul PQ ZnO inséré entre deux barrières $\text{Zn}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}$; (b) Échantillon MS637 avec 3 PQs ZnO. Le matériau ZnO apparaît en contraste clair et les barrières ZnMgO sont plus sombres.

Dans la figure (III.1) on montre les images de ces hétérostructures obtenues avec un microscope électronique à balayage en transmission Jeol 2200FS (en anglais, *scanning transmission electron microscope STEM*), réalisées par Gilles Patriarche, du LPN Marcoussis. Ces images ont été acquises en utilisant un détecteur de champ sombre annulaire à grand angle, ce qui donne une intensité proportionnelle au numéro atomique du matériau. En conséquence, ZnO apparaît clair tandis que l'alliage plus léger ZnMgO apparaît plus sombre. Les images permettent d'évaluer les épaisseurs de barrière dans l'échantillon MS635 de chaque côté du puits. Les épaisseurs sont égales à 176 nm. Dans l'échantillon MS637, on observe aussi les trois PQs intégrés entre quatre barrières d'épaisseur 70, 83, 80 et 110 nm. Notons que l'épaisseur totale des deux empilements homoépitaxiés est équivalente (~ 355 nm).

I.2. Préparation des échantillons en section transverse

Dans l'étude de diffusion par CL, les échantillons MS635 et MS637 ont été préparés en coupe transverse par deux moyens différents:

→ Le premier est un clivage le long du plan c réalisé au laboratoire par Christèle Vilar. La section transverse clivée sera utilisée pour mesurer la longueur de diffusion des porteurs dans le matériau massif ZnMgO.

→ Le second est la préparation de sections transverses minces par la technique de la sonde ionique focalisée (focused ion beam FIB). Cette préparation, réalisée par David Troadec de l'IEMN à Villeneuve d'Ascq, se divise en deux étapes. Tout d'abord, l'échantillon à découper est soumis à un bombardement ionique par des ions Ga^+ accélérés à 30 kV. L'étape suivante de finition a pour but de minimiser l'état amorphe de surface résultant de la première étape. Pour cela, la tension d'accélération des ions est réduite à 5-7 kV. A la fin de cette procédure, les lames minces présentent une géométrie en forme de biseau, avec un angle au sommet d'environ 2 degrés. En conséquence, l'épaisseur t de ces deux lames décroît régulièrement de 300 à 0 nm (voir figure (III.3)). Cela a été vérifié par des images prises avec tilt dans le microscope électronique à balayage. Dans cette étude, ces lames sont soumises à plusieurs balayages linéaires en CL sur des parties de la lame de différentes épaisseurs afin d'étudier l'effet de l'amincissement sur la diffusion des porteurs. Après les expériences CL réalisées sur les lames, des marques de contamination sont visibles ce qui a permis de mesurer directement l'épaisseur de la lame où a été effectué chaque balayage linéaire. C'est ce qui permettra de quantifier l'effet de diminution de la longueur de diffusion avec l'épaisseur de lame au §IV.

II. Analyse cathodoluminescence sur différentes géométries

Différentes géométries d'analyse CL ont été étudiées au cours de cette thèse pour mesurer la longueur de diffusion des porteurs injectés. Nous montrons en Annexe A que l'étude d'échantillons massifs en fonction de la profondeur d'excitation (tension d'accélération des électrons) avec les modèles de la littérature ne permet pas de mesurer directement la longueur de diffusion. Dans ce qui suit, nous présentons la méthode du puits de collecte en section transverse, dont le principe a été décrit au chapitre 2.

Section clivée. Les hétérostructures ZnMgO/ZnO/ZnMgO clivées en section transverse serviront à mesurer la longueur de diffusion des porteurs dans les barrières ZnMgO grâce au

puits de collecte ZnO. Pour cela, un balayage linéaire à basse tension (2,5 kV) est appliqué sur la section transverse de cet échantillon. Cette géométrie présentée dans la figure (III.2) est assimilable à un milieu semi-infini (voir chapitre 2) et permettra ainsi d'évaluer la longueur de diffusion dans ZnMgO massif.

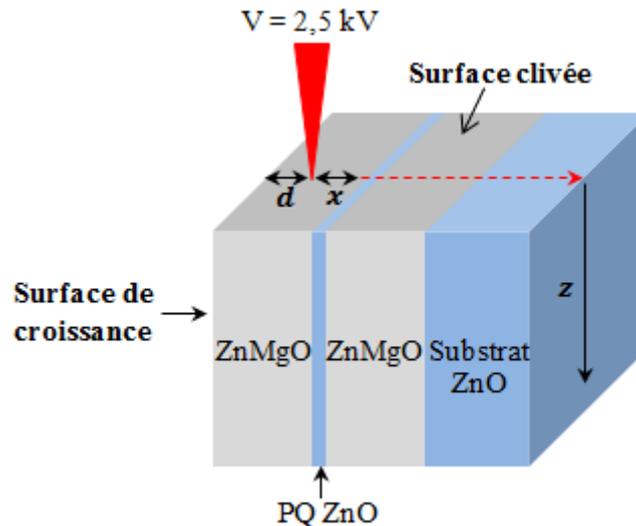


Figure (III.2) Balayage linéaire à 2,5 kV sur la section transverse clivée de l'échantillon MS635. d est la distance entre le point d'impact des électrons et la surface de fin de croissance de l'échantillon. x est la distance entre le point d'impact des électrons et le PQ ZnO.

Lame FIB en biseau. On terminera l'étude par celle des lames FIB pour les deux échantillons MS635 et MS637. Des balayages linéaires sur la section transverse de cette géométrie ont été réalisés à différentes épaisseurs t de la lame. On représente schématiquement en figure (III.3) la lame relative à l'échantillon MS635 avec 1 PQ. L'avantage de cette géométrie est de pouvoir étudier l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur la diffusion des porteurs.

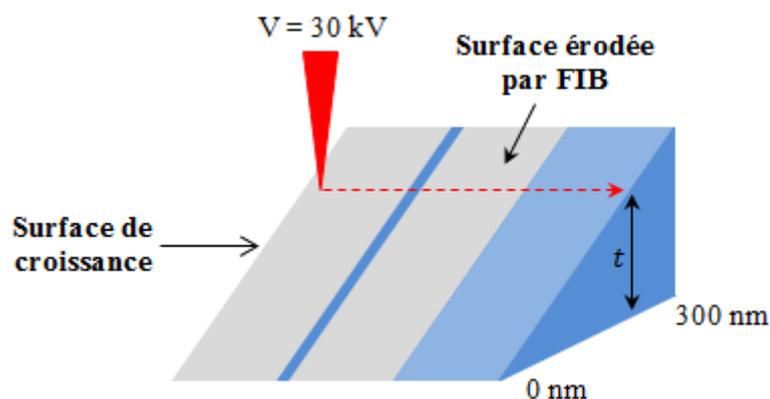


Figure (III.3) Balayages linéaires à 30 kV sur la surface érodée par FIB pour différentes épaisseurs t de la lame en biseau de l'échantillon MS635.

III. Etude de la diffusion des porteurs de charge dans ZnMgO à 300 K

Dans cette partie, un balayage linéaire à (2,5 kV, 0,096 nA) est réalisé sur la section transverse clivée de l'échantillon à un seul puits quantique MS635. Un spectre est enregistré tous les 4 nm. Avant d'étudier la diffusion des porteurs de charge, nous montrons d'abord que le balayage linéaire renseigne sur de nombreuses propriétés de l'hétérostructure. La mesure de la longueur de diffusion dans ZnMgO est ensuite présentée. Des expériences de rendement lumineux en fonction de la profondeur d'excitation viennent confirmer nos résultats.

III.1. Concentration de magnésium et épaisseur du puits quantique

La figure (III.4) présente un exemple de spectre CL enregistré sur la section transverse de l'échantillon MS635 à une distance $d = 144$ nm de la surface de fin de croissance. Du fait de la forte énergie de liaison de l'exciton dans ZnO et de son gap direct, les recombinaisons radiatives observées à température ambiante sont de nature excitonique, que ce soit pour le PQ ZnO, la barrière ZnMgO ou le substrat [Klingshirn2010]. La luminescence du PQ ZnO a son maximum à 3,342 eV et est attribuée à la recombinaison de l'exciton libre dans le puits. Les recombinaisons excitoniques dans la barrière ZnMgO sont observées à plus haute énergie, avec un maximum à 3,467 eV. En utilisant les fonctions gaussienne-lorentzienne asymétriques du logiciel Labspec, l'ajustement numérique des signaux émis par la barrière ZnMgO et le matériau ZnO est effectué et présenté également sur la figure (III.4). Ce traitement est automatisé pour les 128 spectres du balayage linéaire présenté à la figure (III.5). Les énergies de luminescence enregistrées le long de la section transverse sont reportées dans leur ensemble à la figure (III.5). Elle montre l'énergie au maximum de recombinaison de ZnO et de ZnMgO en fonction de la position de l'excitation d vis-à-vis de la surface de fin de croissance (voir Fig. III.2). L'émission du PQ ZnO se trouve autour de 3,342 eV. Aux fortes profondeurs, on observe les recombinaisons de l'exciton libre caractéristiques du substrat ZnO à 3,302 eV [Klingshirn2010]. La différence d'énergie de 40 meV entre le puits et le substrat est due au confinement quantique des excitons dans le puits.

Les recombinaisons à plus haute énergie correspondent à la barrière ZnMgO. Cela est dû à l'ajout de magnésium qui augmente le gap par rapport à ZnO, de 20 meV par % de [Mg] [Sharma1999]. Les recombinaisons radiatives associées sont observées à 3,468 et 3,488 eV dans la barrière côté surface et côté substrat respectivement. La concentration de Mg mesurée selon la relation de conversion ci-dessus est de 8.2% dans la barrière côté surface avec 1% de

plus dans la barrière côté substrat. L'enrichissement plus important en Mg de la barrière côté substrat a aussi été observé avec les mesures EDX effectuées localement sur cet échantillon en STEM.

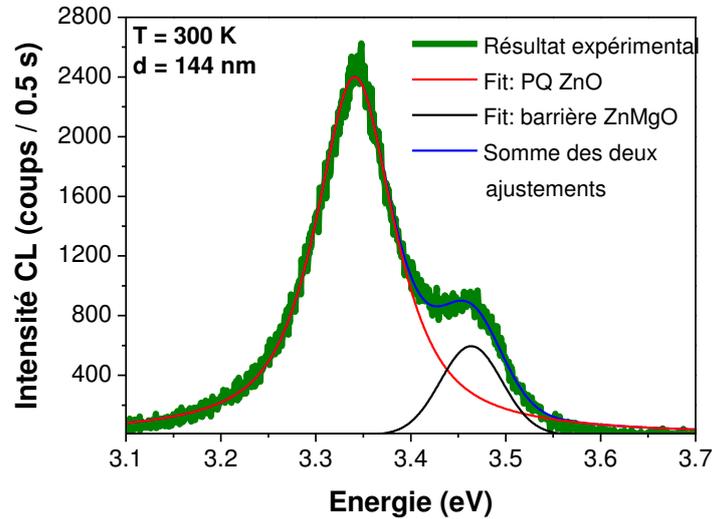


Figure (III.4) Spectre CL de la section transverse de l'échantillon MS635 enregistré pour une excitation localisée à une profondeur $d = 144$ nm sous la surface de croissance. Ajustements avec des fonctions gaussienne-lorentzienne asymétriques.

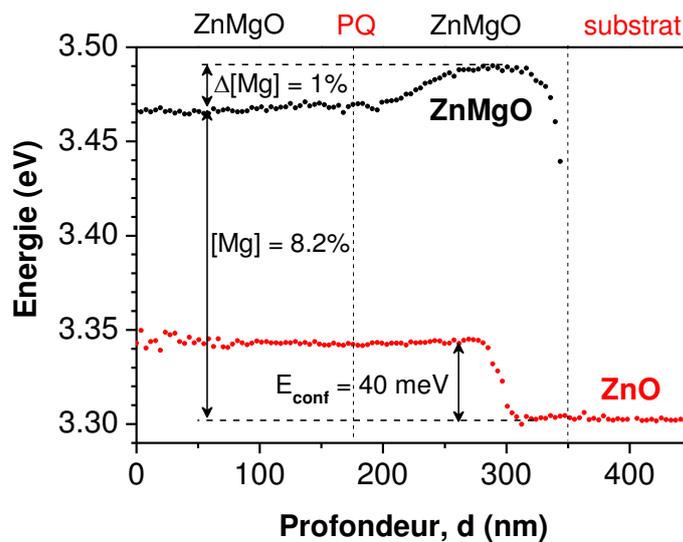


Figure (III.5) Énergies du maximum de luminescence de ZnO et ZnMgO mesurées le long d'un balayage linéaire sur section transverse. On peut en déduire la concentration de magnésium dans ZnMgO et l'énergie de confinement E_{conf} des excitons dans le puits quantique ZnO.

Dans ce qui suit, la mesure d'épaisseur du PQ est basée sur les calculs de Chauveau et al. [Chauveau2008] validés par photoluminescence sur des hétérostructures ZnMgO/ZnO/ZnMgO non polaires (voir figure (III.6)). Dans cette étude, les auteurs ont pris en compte dans leur calcul l'augmentation de l'énergie de liaison excitonique $E_X(w)$ aux faibles largeurs w de puits quantiques. Rappelons que l'énergie de luminescence $h\nu)_{puits}$ d'un exciton dans un puits quantique s'écrit:

$$h\nu)_{puits} = E_g - E_X(w) + e_1(w) + h_1(w) \quad (\text{III.1})$$

où $e_1(w)$ et $h_1(w)$ représentent respectivement les énergies de confinement des électrons et des trous sur le premier état quantique du PQ d'épaisseur w (voir figure (III.6)). Ces énergies croissent quand l'épaisseur du PQ diminue.

L'énergie de confinement excitonique E_{conf} de 40 meV mesurée au paragraphe précédent est la différence entre $h\nu)_{puits}$ et $h\nu)_{massif} = E_g - E_{Xmassif}$, décrite au chapitre I. On voit que E_{conf} inclut la variation de l'énergie de liaison excitonique $E_X(w)$ qu'il faut donc prendre en compte pour remonter précisément à l'épaisseur du puits quantique w . En se basant sur [Chauveau2008], pour une concentration de 10 % de Mg (\sim la concentration de Mg dans nos hétérostructures) et pour une énergie de confinement de 40 meV mesurée précédemment, l'épaisseur des puits dans nos échantillons est estimée à 3,5 nm. Compte-tenu des approximations, cette valeur est cohérente avec l'épaisseur nominale de 5 nm estimée à partir du temps de croissance.

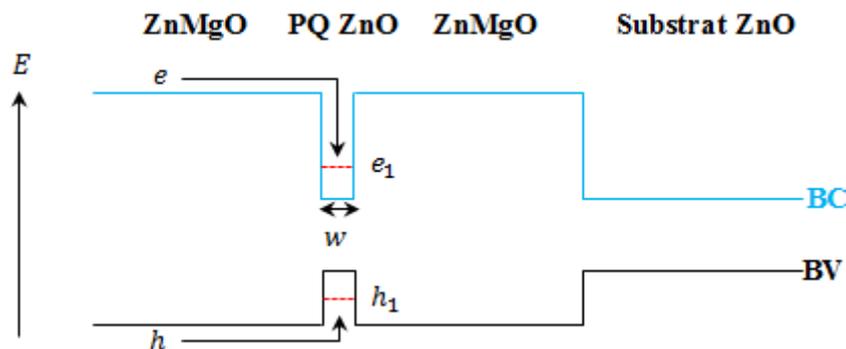


Figure (III.6) Diagramme de bande de l'hétérostructure à 1 PQ tracé le long de la direction de croissance. Une paire électron-trou qui diffuse dans ZnMgO vers le PQ ZnO est schématisée. Les énergies de confinement e_1 et h_1 sont représentées par les traits pointillés dans la bande de conduction (BC) et de valence (BV).

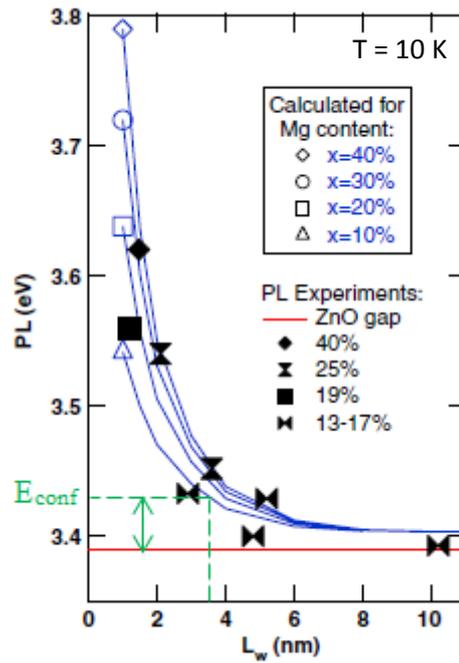


Figure (III.7) Calcul de l'épaisseur du PQ (représentée ici par L_w) de l'échantillon MS635 à partir des résultats de Chauveau et al. [Chauveau2008]: pour une concentration de Mg $\sim 10\%$ et pour une énergie de confinement $E_{conf} \sim 40$ meV au-dessus de l'énergie de gap de ZnO massif (ligne en rouge), on mesure une épaisseur de l'ordre de 3,5 nm.

III.2. Longueur de diffusion des porteurs de charge en excès à 300 K

III.2.1. Etude de l'échantillon à 1 seul puits quantique (MS635) en section clivée

Dans la figure (III.8) (a), on montre les spectres CL collectés le long de la section transverse clivée à différentes distances d'excitation x du puits ZnO. Pour une excitation loin du puits quantique ZnO, on observe les recombinaisons excitoniques de la barrière ZnMgO à 3,46 eV. Elles dominent celles du puits ZnO à 3.34 eV. Quand la distance x entre le point de génération et le puits diminue, les recombinaisons radiatives augmentent dans le puits et diminuent simultanément dans la barrière ZnMgO. Ces observations mettent en évidence le transfert efficace des charges injectées dans les barrières ZnMgO vers le puits quantique ZnO. A $x = 0$, l'intensité du PQ atteint un maximum parce que le faisceau d'électrons incident injecte directement les porteurs dans le puits.

Dans la figure (III.8) (b), $\ln(I_{PQ}(x)/I_{PQ}(0))$ est tracé en fonction de la distance x du point d'excitation au puits quantique ZnO. Les intensités correspondent à l'intégrale du signal (voir figure (III.4)). Les tracés sont clairement linéaires et bien symétriques dans les deux barrières de part et d'autre du puits. Une régression linéaire des données expérimentales est effectuée.

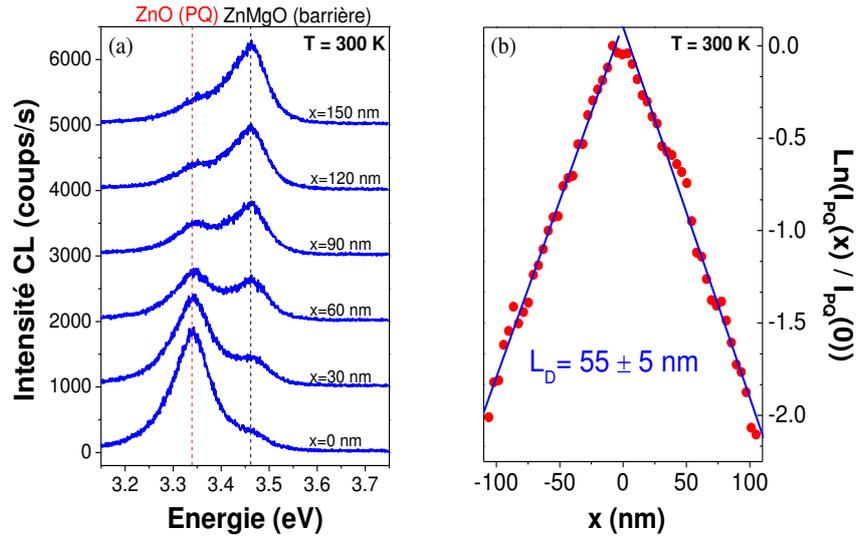


Figure (III.8) Spectres CL obtenus à différentes distances d'excitation x du PQ (les spectres ne sont pas normalisés mais simplement décalés verticalement pour une meilleure clarté). (b) Mesure de la longueur de diffusion des porteurs sur la section transverse clivée dans ZnMgO à partir d'un balayage linéaire d'un faisceau d'électrons incident à 2,5 kV. Le pas entre deux impacts d'électrons est de 4 nm, ce qui correspond à la résolution latérale en excitation $r_g = 4$ nm (voir chapitre 2, §IV).

D'après la relation (II.9) du chapitre 2, cette méthode permet de mesurer la longueur de diffusion dans le massif lorsque la vitesse de recombinaison de surface est négligeable. Si v_s est importante, alors la longueur de diffusion mesurée est une **longueur de diffusion effective** car elle intègre l'effet des recombinaisons de surface. Dans ZnMgO à 300 K, la longueur de diffusion effective mesurée est trouvée égale à 55 ± 5 nm.

III.2.2. Discussion des résultats

Dans cette partie, nous discutons l'incertitude associée aux mesures de la longueur de diffusion en présence d'effet de recombinaison de surface. Le problème n'est pas évident, en raison des difficultés pour obtenir avec précision la répartition spatiale des porteurs injectés (fonction de génération 3D par Monte-Carlo) et de résoudre simultanément les équations de diffusion 3D. Dans le cas simple où la vitesse de recombinaison de surface est nulle ($v_s = 0$), la résolution de l'équation de diffusion 3D avec un puits de collecte semi-infini conduit à [Philibert1985]:

$$I_{puits}(x) = I_{puits}(0) \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) \quad (\text{III.2})$$

La géométrie de section transverse pour un échantillon à puits de collecte est donc particulièrement intéressante: l'évolution du nombre de porteurs collectés par le puits en fonction de la distance au puits est la même qu'à 1D, du moment que l'on peut considérer $v_s = 0$.

Dans la pratique, v_s n'est jamais nulle. Elle varie entre 10^2 et 10^7 cm/s (chapitre 1, tableau IV) en fonction des semiconducteurs mis en jeu. Elle dépend aussi fortement de l'état de surface et de sa passivation éventuelle [Rosenwaks1990]. Les paramètres pertinents dans l'analyse de l'erreur produite par les effets de surface sur l'estimation de la longueur de diffusion vraie sont R la profondeur de pénétration des électrons incidents (voir chapitre 2) et S , un paramètre sans dimension appelé vitesse de recombinaison **réduite** définie par:

$$S = \frac{v_s \tau}{L_D} = \frac{v_s L_D}{D} \quad (\text{III.3})$$

Lorsque R est petit et S est élevé, les courbes $\text{Ln}(I(x)/I(0))$ pour un puits de collecte en section transverse s'écartent fortement de la linéarité. Ceci a été démontré dans les travaux pionniers de Donolato [Donolato1982] qui a analysé théoriquement les profils d'intensité dans les cas où $v_s \neq 0$ pour des expériences de courant induit par faisceau d'électrons (Electron-Beam-Induced Current EBIC). La figure (III.9) de [Donolato1982] est tracée de nouveau ici.

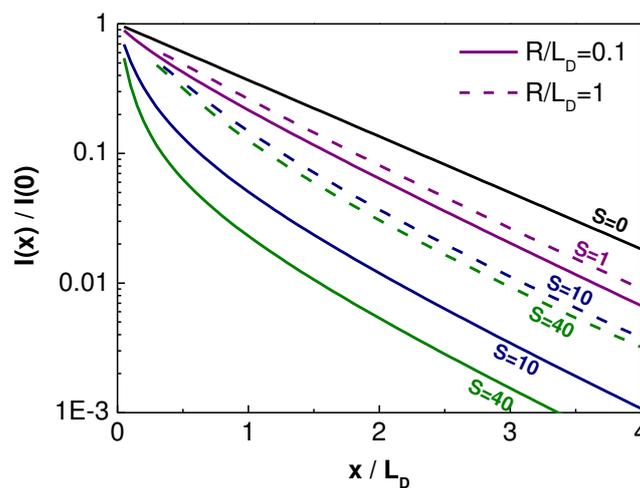


Figure (III.9) Reproduction de la courbe de [Donolato1982]: Intensité CL du puits de collecte en fonction de la distance x du point d'impact pour différentes vitesses de recombinaison de surface réduite S et profondeurs de pénétration des électrons R .

Le fait qu'on observe un comportement linéaire sur deux décades de $\ln(I_{PQ}(x)/I_{PQ}(0))$ dans la figure (III.8) (b) indique déjà que la longueur de diffusion effective de 55 nm que nous avons mesurée est très proche de la valeur dans ZnMgO massif.

Donolato a utilisé des fonctions gaussiennes empiriques pour décrire la fonction de génération latéralement et en profondeur. L'extension caractéristique de la fonction de génération latérale a été prise égale à $R/\sqrt{15}$. A 2,5 kV dans ZnO, $R = 77$ nm. Cela donne une extension latérale typique de 20 nm. Ceci n'est pas réaliste compte tenu des simulations Monte-Carlo présentées au chapitre 2 (figure (II.8)) et qui concluent à une extension latérale $\sigma = 3$ nm à 2,5 kV. Pour raffiner le modèle, J. Barjon a calculé le nombre de porteurs de charge collectés dans le puits en régime permanent en se basant sur l'équation ci-dessous:

$$N_{puits}(x) = \int_0^{\infty} Q_{S,L_D}(x,z) g(z) dz \quad (III.4)$$

où $Q_{S,L_D}(x,z)$ est la probabilité de capture des porteurs situés à une distance x d'un puits de collecte et à une profondeur z au-dessous de la surface dans le cas d'une longueur de diffusion L_D et d'une vitesse de recombinaison de surface réduite S . $Q_{S,L_D}(x,z)$ est la solution des équations de diffusion 3D en régime permanent, dont la solution analytique est connue depuis longtemps [Van Roosbroeck1955]. L'autre contribution est $g(z)$, la distribution en profondeur de la fonction de génération qui est obtenue par la simulation de Monte-Carlo (voir chapitre 2). Nous avons négligé l'extension latérale du volume de génération étant donné qu'elle est faible devant L_D . Le résultat est représenté dans la figure (III.10).

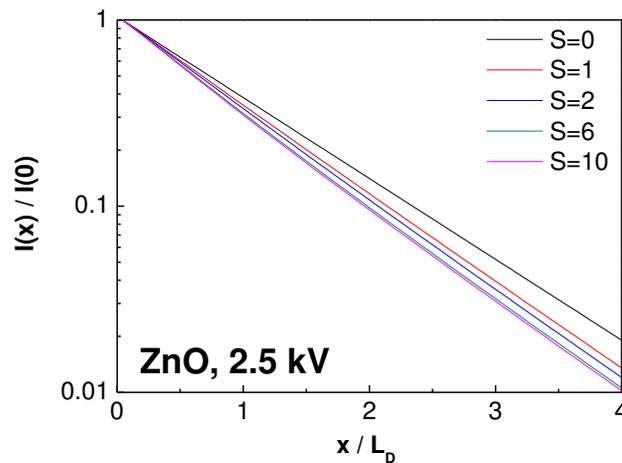


Figure (III.10) Intensité CL normalisée en fonction de la distance x du puits de collecte pour différentes vitesses de recombinaison de surface réduite calculée en tenant compte de la simulation Monte-Carlo de $g(z)$ dans ZnO à 2,5 kV.

Dans les deux figures 9 et 10, on voit que le paramètre S doit être connu pour évaluer précisément l'incertitude associée à la mesure effectuée. Cependant, peu d'études ont été publiées sur la vitesse de recombinaison de surface dans ZnO. Elle devrait être modérée (voir chapitre 1). Les seules valeurs mesurées sont entre $1,5$ et $4,5 \times 10^5$ cm/s [Zhao2008]. En utilisant les valeurs typiques de $v_s = 10^5$ cm/s et $\tau \sim 0,1$ ns à la température ambiante [Koida2003] [Teke2004], le paramètre S est estimé à 2 compte tenu de la valeur mesurée de $L_D = 55$ nm.

D'après la figure (III.10) et pour $S = 2$, on observe peu d'écart à la linéarité pour $\ln(I_{PQ}(x)/I_{PQ}(0))$, en bon accord avec nos mesures. Dans ces conditions (pessimistes), la pente pour $S = 2$ augmente de 20% par rapport au cas où $S = 0$.

On conclut que la valeur de la longueur de diffusion effective mesurée sur la section transverse clivée n'est sous-estimée que de 20% au plus par rapport à la longueur de diffusion dans le massif. La méthode proposée donne donc une bonne estimation de la longueur de diffusion dans ZnMgO massif. Si l'on compare avec l'état de l'art, la longueur de diffusion des porteurs de charge dans $Zn_{0,92}Mg_{0,08}O$ évaluée à 55 nm dans ce travail est cohérente avec [Zippel2009] qui trouve $L_D < 75$ nm dans $Zn_{0,83}Mg_{0,17}O$ pour des structures fabriquées par ablation laser et étudiées également à 300 K.

Plus généralement, on s'attend à trouver une longueur de diffusion dans l'alliage ternaire inférieure à celle dans ZnO massif (100-200 nm à 300 K, c.f. tableau V chapitre I). Ceci est cohérent avec la tendance générale qui consiste à observer une diffusion moins étendue dans un composé ternaire que dans un binaire [Gustafsson2010]. La première raison est que les conditions de croissance des alliages ternaires sont plus difficiles à contrôler. En conséquence, ceux-ci présentent généralement une densité de défauts plus grande par rapport aux composés binaires. Ensuite, les fluctuations de potentiel de l'alliage ternaire (statistique ou en raison d'inhomogénéités de composition) contribuent probablement à limiter l'étendue de la diffusion de porteurs de charge en excès.

III.3. Rendement radiatif des hétérostructures

Des expériences complémentaires par CL ont été effectuées avec une excitation par la surface de fin de croissance des hétérostructures en variant l'énergie des électrons incidents (configuration représentée dans la figure (III.11)). On s'attend à ce que la longueur de diffusion dans les barrières ZnMgO impacte le rendement de luminescence global de la structure à 300 K. En effet, dans le substrat ZnO et dans les barrières ZnMgO, les excitons se

recombinent avec une efficacité radiative beaucoup plus faible que dans les puits quantiques. Ainsi l'évolution de l'intensité totale (somme puits ZnO et barrière ZnMgO) en fonction de la tension renseigne sur l'efficacité du transfert des porteurs injectés vers les puits.

Dans cette étude où la tension d'accélération V des électrons est variée, le courant i du faisceau est ajusté à chaque mesure afin de maintenir une puissance d'excitation constante de $0,6 \mu\text{W}$ ($P = Vi$). Ceci permet d'obtenir une comparaison entre les rendements de luminescence de l'échantillon MS635 (avec 1 PQ) et MS637 (avec 3 PQ). Un échantillon de ZnO massif est également étudié en référence. Les résultats sont reportés dans la figure (III.11).

Aux faibles tensions d'accélération, l'intensité de CL chute pour tous les échantillons. Cela est dû aux recombinaisons qui ont tendance à être non radiatives lorsque les porteurs sont générés près de la surface. En augmentant la tension d'accélération, les porteurs sont générés plus profondément et un maximum est observé à environ 8 kV pour les deux hétérostructures. A des tensions plus élevées, le rendement de luminescence diminue de nouveau car une partie croissante des porteurs est générée directement dans le substrat ZnO où ils restent piégés et s'y recombinent avec une faible efficacité.

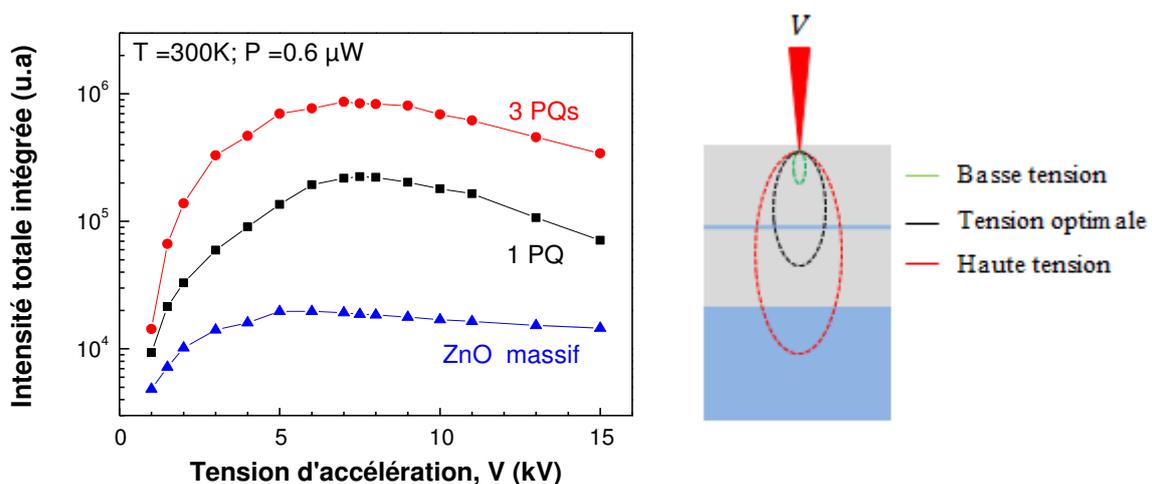


Figure (III.11) (a) Intensité totale de luminescence (puits ZnO et barrière ZnMgO) en fonction de la tension d'accélération V des électrons incidents. La puissance incidente $P = Vi$ est maintenue constante et égale à $0,6 \mu\text{W}$. (b) Schéma de l'expérience pour l'hétérostructure à 1 PQ pour 3 tensions d'accélération.

Avec 3 PQ, il est remarquable d'observer que le rendement de la structure est presque 4 fois plus élevé qu'avec un 1 PQ. Il faut souligner que, dans cette géométrie d'excitation, la grande majorité des paires électron-trou est générée dans les barrières ZnMgO. La génération directe

des paires électron-trou dans les PQ ZnO d'épaisseur nanométrique est extrêmement faible. La différence de rendement radiatif reflète donc directement la possibilité de capture par le PQ des porteurs générés dans la barrière ZnMgO.

D'après les mesures précédentes, la longueur de diffusion L_D dans les barrières ZnMgO est de l'ordre de 55 nm. Pour l'échantillon à 3 PQ qui a des barrières d'épaisseur 70, 83, 80 et 110 nm, on voit que la distance entre puits est inférieure à $2L_D$. Autrement dit, cet échantillon aura une très bonne efficacité de collecte des porteurs par les puits quantiques. Au contraire, dans la structure à simple puits quantique formée de barrières plus épaisses (176 nm), les porteurs vont être plus nombreux à se recombiner dans la barrière ZnMgO de faible efficacité radiative.

En conclusion, ces expériences de rendement de luminescence sont tout à fait compatibles avec les valeurs de longueur de diffusion des porteurs dans ZnMgO massif obtenues précédemment.

IV. Diffusion des charges en excès sur une lame en biseau

Dans cette dernière partie, on étudie l'effet de l'épaisseur des lames FIB sur la longueur de diffusion dans ZnMgO et l'intérêt des lames minces pour améliorer la résolution spatiale des images de cathodoluminescence.

IV.1 Longueur de diffusion effective en fonction de l'épaisseur de la lame

Dans cette investigation, la diffusion des porteurs de charge est étudiée sur des lames minces en biseau préparées par FIB. Elles forment une géométrie de diffusion quasi-2D. Plusieurs balayages linéaires ont été réalisés à (30 kV, 0,1 nA) sur différentes épaisseurs t , d'abord pour l'échantillon MS635. Le choix de la haute tension permet une amélioration de la résolution en excitation sur les lames minces.

Dans la figure (III.12) (a), on montre les tracés logarithmiques en fonction de la distance x pour trois épaisseurs différentes t . Comme le tracé de $\text{Ln}(I_{PQ}(x)/I_{PQ}(0))$ possède un comportement linéaire, une longueur de diffusion effective est déduite à partir de régressions linéaires.

Le résultat principal de cette étude est qu'une forte diminution de la longueur de diffusion effective est observée lorsque l'épaisseur t de l'échantillon diminue. Cet effet est quantifié dans la figure (III.12) (c). On peut observer que la longueur de diffusion effective dans la

partie la plus épaisse ($t = 262$ nm) de la lame en biseau est de 44 ± 12 nm (moyenne des valeurs 56 et 32 nm). Cette valeur est du même ordre que la longueur de diffusion de 55 nm mesurée sur la section transverse clivée (§III.2.1). Dans les régions plus minces de la lame ($t \sim 30$ nm), la longueur de diffusion effective dans ZnMgO diminue jusqu'à 8 ± 2 nm.

La diminution de L_D pour les lames minces est attribuée à l'augmentation du rapport surface/volume lorsque l'épaisseur diminue. Les recombinaisons non radiatives qui se produisent à chacune des deux surfaces érodées du biseau, jouent un rôle beaucoup plus important aux faibles épaisseurs. Dans les parties les plus minces de la lame, la distance entre les deux surfaces érodées est inférieure à la longueur de diffusion. L'effet de recombinaison de surface est alors dominant. Dans les parties fines, la durée de vie totale τ des porteurs est réduite à sa composante de surface $\tau_s = t/2v_s$ (voir équation (I.32) du chapitre I). La longueur de diffusion effective est $L_D = \sqrt{D\tau_s}$. Cela explique la forte réduction de la longueur de diffusion des porteurs dans la partie mince de lame FIB.

Il faut noter également que ces surfaces érodées peuvent présenter une vitesse de recombinaison plus élevée que les surfaces clivées étudiées précédemment, en raison des dommages créés par le bombardement ionique dans la préparation FIB.

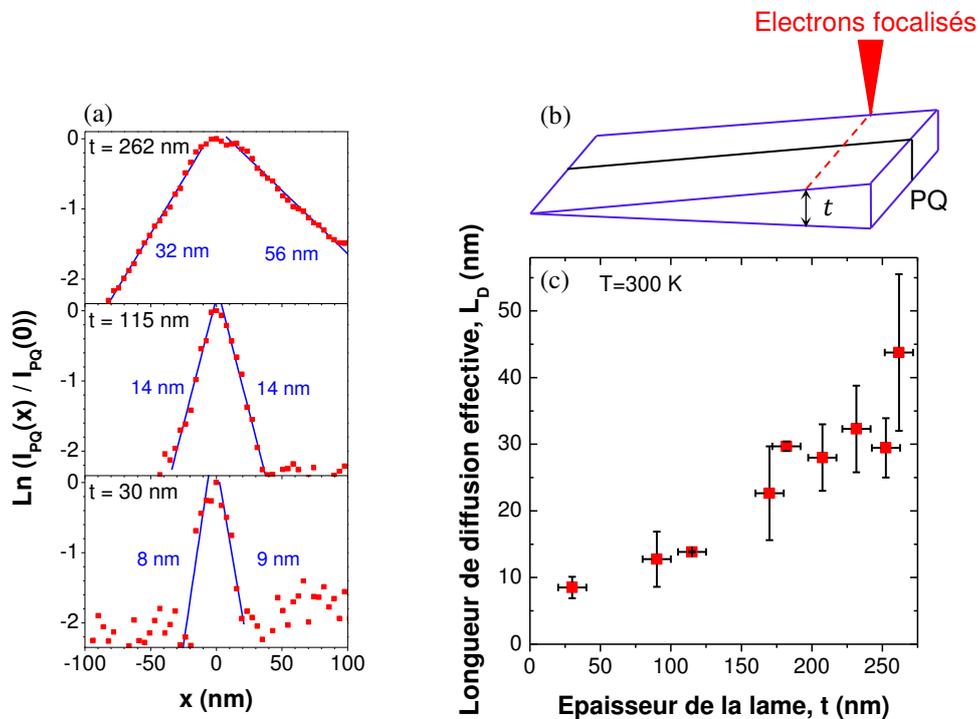


Figure III.12 (a) Balayages linéaires par CL à $V = 30$ kV réalisés pour différentes épaisseurs t de lame FIB en biseau. (b) Schéma de l'expérience. (c) Evolution de la longueur de diffusion effective en fonction de l'épaisseur t de la lame. La valeur indiquée est la moyenne des longueurs de diffusion mesurées de chaque côté du PQ.

La contrepartie de la réduction de la longueur de diffusion effective dans une lame mince est la diminution du signal de luminescence. L'intensité CL totale (puits et barrière), enregistrée loin du puits à $x = -75$ nm, est tracée en fonction de l'épaisseur de lame dans la figure (III.13). A 30 kV, la lame est transparente pour le faisceau d'électrons et l'énergie absorbée par le matériau est proportionnelle à l'épaisseur de la lame. Dans ces conditions, le taux de génération total G est proportionnel à t . Or, pour une lame mince, la durée de vie des porteurs $\tau \approx \tau_s = t/2v_s$, est proportionnelle à t . En conséquence, l'intensité de luminescence $I = G\tau/\tau_{rad}$ est proportionnelle à t^2 (le calcul complet dans le cas des épaisseurs plus importantes est donné dans la référence [Yuang1989]). Sur la figure (III.13), on observe un très bon accord avec cette simple description montrant que la réduction de la longueur de diffusion effective est accompagnée d'une forte diminution de l'intensité de luminescence.

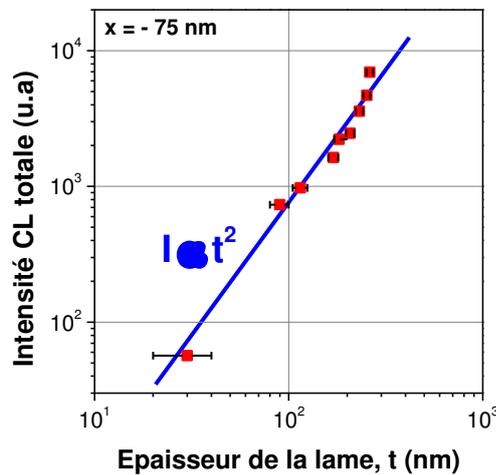


Figure (III.13) Intensité totale de luminescence à $x = -75$ nm en fonction de l'épaisseur t de la lame en biseau.

IV.2 Lames minces et résolution des images de cathodoluminescence

La résolution spatiale r_{CL} des images CL dépend du diamètre du faisceau ϕ , de l'élargissement σ de la zone de génération lors des interactions électrons-matière, mais peut être également limitée par la longueur de diffusion $L_{D_{eff}}$ des porteurs de charge en excès. L'expression (III.5) a été établie très tôt [Davidson1977], mais surestime dans de nombreux cas la résolution obtenue en pratique [Donolato1994].

$$r_{CL} = \sqrt{\phi^2 + \sigma^2 + 4L_{D_{eff}}^2} \quad (III.5)$$

Dans ce qui suit nous montrons que l'expression (III.5) paraît néanmoins adaptée dans notre cas. Par exemple, dans les conditions de nos expériences sur section clivée du §III, la résolution $r_{CL} = 110$ nm. La résolution des images CL est clairement limitée par la diffusion ($r_{CL} \approx 2L_{Def}$), alors que la résolution en excitation r_g est bien meilleure puisqu'elle est de 4 nm (c.f. chapitre 2).

La préparation FIB de l'échantillon MS637 qui présente 3 PQ séparés de 70-80 nm est particulièrement intéressante pour étudier l'effet de résolution des images CL. La figure (III.14) compare les résultats de balayages linéaires réalisés sur la lame FIB:

- (a) sur une région épaisse de 200 nm à basse tension (2,5 kV), autrement dit dans les conditions d'étude de la section clivée (§III)
- (b) sur une région mince de 20 nm à haute tension (30 kV).

Dans le cas (a) d'une lame épaisse à basse tension, la figure (III.14) ne montre pas de variation significative de l'intensité de recombinaison des excitons dans les PQs ZnO. La séparation spatiale des émissions de chaque PQ est impossible. Cette difficulté est liée à la distance entre les PQs (~70-80 nm) qui est inférieure à la résolution spatiale de luminescence $r_{CL} = 110$ nm. Autrement dit, pour une excitation dans la barrière entre 2 puits, les porteurs peuvent être collectés indifféremment par les deux puits. La luminescence de chaque puits n'est pas résolue spatialement.

Dans le cas (b) d'une lame mince à haute tension, au contraire, le signal des PQs présente des variations fortes et opposées au signal des barrières ZnMgO. Cela permet d'identifier séparément les émissions radiatives de chaque PQ. Ce résultat s'explique par la longueur de diffusion effective qui est fortement réduite: $L_{Def} = 7$ nm pour $t = 20$ nm d'après les résultats de la figure (III.12). Dans ces conditions², cela donne une résolution spatiale en CL, toujours limitée par la diffusion, mais bien meilleure $r_{CL} = 14$ nm. Dans la partie mince des lames, la résolution spatiale en CL (14 nm) est bien inférieure à la distance entre les PQs (~70-80 nm). Cela permet donc d'identifier séparément les émissions radiatives de chaque PQ.

² A haute tension, on profite également d'une meilleure résolution en excitation $r_g = 1,5$ nm, grâce à une meilleure focalisation du faisceau d'électrons $\phi = 1,5$ nm à 30 kV, et un plus faible élargissement latéral $\sigma = 0,2$ nm, d'après les simulations Monte-Carlo réalisées à 30 kV en transmission à travers une lame de 20 nm.

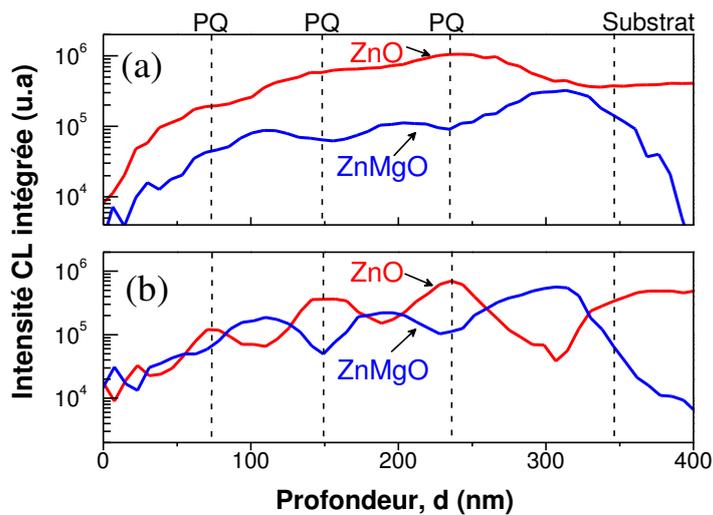


Figure (III.14) Intensités CL intégrées de ZnO et ZnMgO mesurées par balayage linéaire le long de la lame FIB de MS637 à 3 PQ: (a) région épaisse $t = 200$ nm; $V = 2,5$ kV. (b) région mince $t = 20$ nm, $V = 30$ kV.

Ce résultat est confirmé visuellement sur les images CL de la région mince présentées en figure (III.15). Les émissions des PQs ZnO apparaissent comme des lignes blanches bien séparées spatialement.

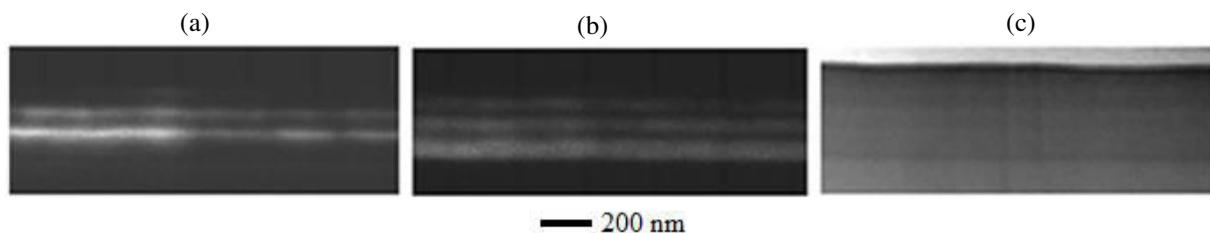


Figure (III.15) Images CL obtenues à 30 kV sur la partie la plus mince de la lame ($t = 20$ nm) de l'échantillon MS637 à 3 PQs. Les images sont filtrées à l'énergie de luminescence de (a) ZnO et (b) ZnMgO. (c) est l'image d'électrons secondaires de la surface enregistrée simultanément.

Ces expériences mettent en évidence que la diminution de la diffusion des porteurs dans les lames minces améliore considérablement la résolution spatiale des images CL. Cependant, l'amélioration de la résolution a un coût: l'intensité de la luminescence diminue fortement aux faibles épaisseurs de lame. L'utilisation des lames minces pour réaliser des images CL à haute résolution spatiale exige de trouver un compromis entre signal et résolution.

V. Discussion sur la nature des charges injectées en excès

Pour discuter la nature des espèces qui diffusent dans les barrières $\text{Zn}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}$ à 300 K, il est intéressant de calculer la concentration des charges en excès à 300 K en se basant sur l'équation (II.1). On négligera le facteur de rétrodiffusion. Cette concentration ΔN de charges en excès s'exprime par:

$$\Delta N \approx \frac{G\tau}{\frac{4\pi}{3}L_D^3} = \frac{P\tau}{4\pi E_g L_D^3} \quad (\text{III.6})$$

où P est la puissance d'excitation égale à $0,24 \mu\text{W}$ ($V = 2,5 \text{ kV}$, $i = 0,096 \text{ nA}$). Vu la faible composition en magnésium dans nos alliages, on assimilera ZnMgO à ZnO pour ce calcul d'ordre de grandeurs. La durée de vie est de l'ordre de $\tau = 0,1 \text{ ns}$, le gap $E_g = 3,36 \text{ eV}$ et la longueur de diffusion mesurée $L_D = 55 \text{ nm}$. Cette application numérique donne une densité moyenne des charges en excès $\Delta N \approx 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ supposée uniforme dans une sphère de rayon L_D . On peut alors se référer à la figure (I.7) du chapitre I reproduite ici pour $\Delta N \approx 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ qui permet d'évaluer les fractions libres et excitoniques des porteurs. Cette application numérique met en évidence que 40% des porteurs injectés sont des excitons et 60 % sont des porteurs libres. En conclusion, à température ambiante, la diffusion des porteurs injectés dans ZnMgO est sans doute de nature mixte: excitonique et porteurs libres.

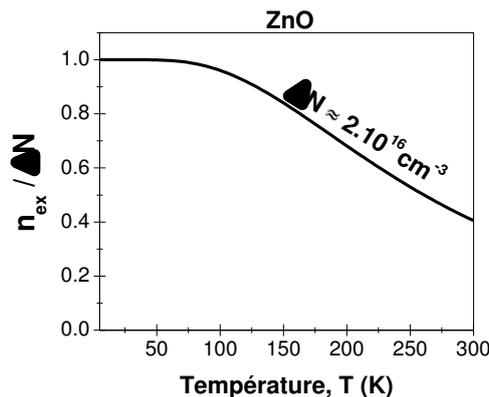


Figure (III.16) Fraction des paires électron-trou liées sous forme excitonique dans ZnO en fonction de la température pour niveau d'injection $\Delta N \approx 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la diffusion des charges en excès dans ZnMgO par cathodoluminescence à la température ambiante (300 K) dans deux hétérostructures à puits quantiques ZnO/ZnMgO, préparées en section transverse.

Le balayage linéaire effectué par CL sur la section transverse clivée le long de l'axe de croissance a permis de caractériser finement les échantillons (concentration de magnésium, épaisseur du puits quantique). Nous avons pu mesurer une longueur de diffusion effective de l'ordre de 55 ± 5 nm dans la barrière ZnMgO à 300 K. Ce résultat a permis d'expliquer la différence de rendement de luminescence entre les hétérostructures à 1 PQ et 3 PQs. Comme la mesure de la longueur de diffusion effective intègre un éventuel effet de recombinaison de surface, il était important d'évaluer l'écart de ce résultat par rapport à la longueur de diffusion dans le matériau massif, loin des interfaces. Avec les données de la littérature, nous avons établi que la valeur de la longueur de diffusion effective mesurée n'est sous-estimée que de 20% au plus par rapport à la longueur de diffusion dans le massif. Ce résultat est cohérent avec les valeurs publiées précédemment dans la littérature. Après l'étude de la diffusion dans le cristal massif, la partie originale de ce travail a porté sur l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur la longueur de diffusion effective. Grâce à une lame FIB taillée en biseau, nous avons pu mettre en évidence une décroissance de la longueur de diffusion effective jusqu'à 8 nm dans la partie la plus mince de la lame (30 nm). L'augmentation du rapport surface/volume favorise les recombinaisons plus rapides en surface et qui sont à l'origine de la diminution de la longueur de diffusion effective. Ce résultat a des répercussions fortes sur la résolution des images CL. Nous avons confirmé expérimentalement que la diminution de la diffusion des porteurs dans les lames minces améliore considérablement la résolution spatiale des images CL.

Chapitre 4: Diffusion excitonique dans le diamant à basse température

A basse température, les excitons dominent la population de porteurs libres dans le diamant (c.f. chapitre 1). Ce chapitre est donc dédié à l'étude de la diffusion excitonique dans des multicouches de diamant $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ à puits de collecte ^{12}C sur leur section transverse polie. Dans les semiconducteurs à gap indirect, la durée de vie des excitons est beaucoup plus longue (μs) que pour les gaps directs (ns). Cela implique que la diffusion excitonique $L_D = \sqrt{D\tau}$ est beaucoup plus étendue. Elle se produit à l'échelle du micron. Les hétérostructures diamant $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ont été dimensionnées en conséquence.

Deux types d'analyse ont été menées. La première consiste à varier la profondeur de pénétration des électrons afin d'évaluer l'effet des recombinaisons de surface sur la mesure de diffusion. La deuxième analyse a pour but d'étudier l'effet de la température sur la diffusion des excitons dans le diamant.

I. Echantillon étudié

I.1. Conditions de croissance

La croissance des multicouches de diamant $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ non intentionnellement dopé est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) assisté par plasma micro-onde sur un substrat de diamant HPHT Ib orienté suivant (001). L'échantillon étudié dans ce chapitre (AT2011-20) a été élaboré au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (Université Paris 13, Villetaneuse, France) par Alexandre Tallaire. La source de carbone utilisée pour la croissance des couches est soit le méthane naturel $^{12}\text{CH}_4$ (6N) soit le méthane isotopique enrichi $^{13}\text{CH}_4$ avec une pureté isotopique mieux que 99,9% et un taux d'impuretés azote inférieur à 77 ppm. Le méthane est dilué dans H_2 de haute pureté (9 N) avec un rapport $[\text{CH}_4]/[\text{H}_2] = 4\%$. La puissance micro-onde utilisée est 2800 W pour une pression de 185 mbar. La température du substrat HPHT est maintenue à environ 850 °C durant la croissance. Lors de la croissance CVD des multicouches,

l'incorporation d'impuretés, comme l'azote, aux interfaces lors de l'interruption/reprise de la croissance est un problème [Tallaire2011] qui peut affecter la durée de vie des porteurs dans le diamant. Cette incorporation a été minimisée par une étude préliminaire des paramètres d'interruption/reprise de croissance.

La section transverse de l'empilement de diamant $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a été obtenue par une découpe au laser. La direction du faisceau laser est parallèle à la direction de la croissance (Figure IV.1). La surface de section est polie jusqu'à ce qu'elle présente une faible rugosité. La préparation des sections transverses a été sous-traitée à la société ALMAX, issue du monde des diamantaires en Belgique. Sa longue expérience de la mise en forme du diamant pour les enclumes HPHT a été mise à profit dans ce travail.

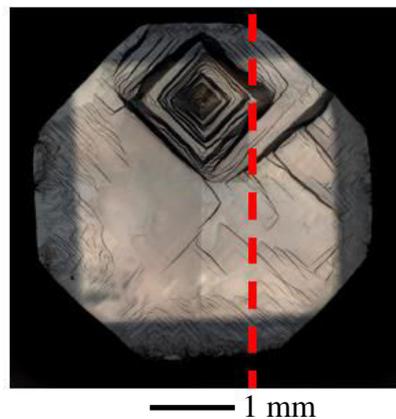


Figure (IV.1) Photo de l'échantillon avant découpe laser et polissage de la tranche.

Pour l'étude de la diffusion, nous allons étudier le dernier empilement $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ proche de la surface qui contient, comme nous allons le voir, moins de défauts aux interfaces.

I.2. Incorporation des impuretés aux interfaces $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$

Dans la figure (IV.2) on montre des images de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS: abréviation de l'anglais «*Secondary Ion Mass Spectrometry*») de la section transverse de l'empilement $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Les barrières ^{13}C et les puits ^{12}C peuvent être facilement repérés sur ces images.

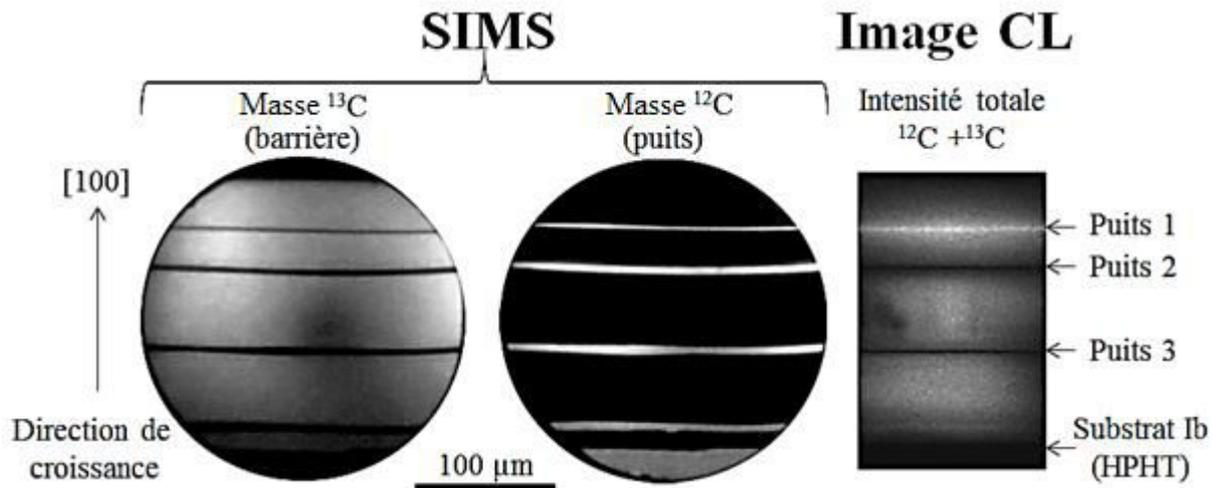


Figure (IV.2) Images SIMS et CL de la section transverse de l'empilement $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. En SIMS, les zones blanches sont celles qui sont riches en ^{13}C pour la barrière, en ^{12}C pour le puits. On notera le changement d'échelle (micrométrique) par rapport aux hétérostructures ZnO (nanométrique).

En premier lieu, l'image SIMS filtrée au signal du carbone ^{13}C permet d'identifier les couches de diamant ^{13}C . Les zones sombres entre les couches de ^{13}C correspondent aux puits de ^{12}C qui apparaissent avec un contraste inversé sur l'image SIMS enregistrée à la masse 12.

En deuxième lieu, l'image cathodoluminescence (CL) filtrée à l'intensité radiative totale du diamant (intensité intégrée des recombinaisons excitoniques dans le diamant ^{12}C et ^{13}C) montre que l'échantillon n'est pas homogène en termes de défauts non radiatifs. Les puits 2 et 3 apparaissent noirs et sont donc fortement non radiatifs, alors qu'on a une forte luminescence du puits 1. Ceci montre que les interfaces du puits 1 sont moins recombinantes parce que de meilleure qualité en terme de défauts incorporés aux interfaces.

Si on revient aux conditions de croissance, l'évacuation des espèces gazeuses carbonées à chaque changement d'isotope a été réalisée différemment pour le puits 1, 2 et 3. Avant la croissance du puits 3, il y a eu une interruption de la croissance avec exposition de l'échantillon à l'air et ensuite reprise de la croissance. Pour le puits 2, le plasma d' H_2 est resté allumé mais, lors de l'interruption de croissance, la température a été abaissée à 500°C . Les interfaces du puits 1 ont été réalisées dans les meilleures conditions pendant 15 min sans arrêt du plasma H_2 pur et à haute température (850°C).

L'étude de la diffusion excitonique dans le diamant qui va suivre portera donc sur le puits 1. La figure (IV.3) présente un zoom des images SIMS sur ce puits. Son épaisseur est de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$. Il est à noter que les puits de ^{12}C étudiés dans ce travail sont trop larges pour atteindre le régime de confinement quantique. Il s'agit de puits de confinement classique.

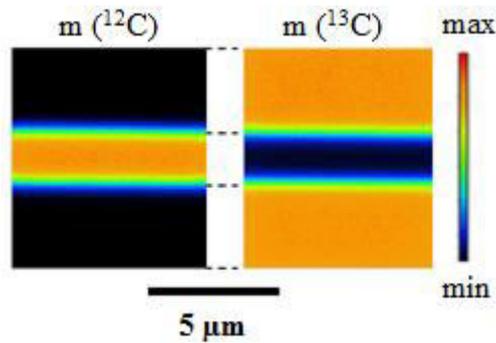


Figure (IV.3) Images SIMS filtrées aux masses ^{12}C et ^{13}C autour du puits 1.

Des barrières épaisses sont nécessaires pour étudier la diffusion des excitons. En effet, d'après les mesures précédentes réalisées au laboratoire GEMaC par Barjon et al. [Barjon2012], cette diffusion a une portée supérieure à $8\ \mu\text{m}$. Les barrières de diamant ^{13}C atteignent (dans l'échantillon étudié) environ $30\ \mu\text{m}$ (voir figure (IV.2)).

I.3. Pureté isotopique

La figure (IV.4) montre le profil SIMS en profondeur d'un échantillon de référence fabriqué dans les mêmes conditions de croissance que notre échantillon lors de l'étude précédente menée par J. Barjon [Barjon2012]. La pureté isotopique de la couche épitaxiale est mesurée avec le paramètre $\delta = I_{13}/(I_{12} + I_{13})$. I_{13} et I_{12} représentent respectivement les intensités ioniques collectées pour le carbone 13 et le carbone 12. A la surface de la barrière ^{13}C , une valeur de $\delta = 99,97\%$ a été mesurée. Ce résultat est en bon accord avec la pureté isotopique du méthane ($^{13}\text{CH}_4$) enrichi utilisé (la pureté isotopique utilisée lors de la croissance est mieux que $99,9\%$). Pour le puits ^{12}C , $\delta = 1,06\%$. Cette valeur est proche de l'abondance de l'isotope 13 dans le carbone naturel ($1,11\%$). Ceci montre que la pureté isotopique est contrôlée avec précision par le procédé de croissance et que la contamination en carbone naturel à partir des parois du réacteur n'est pas significative.

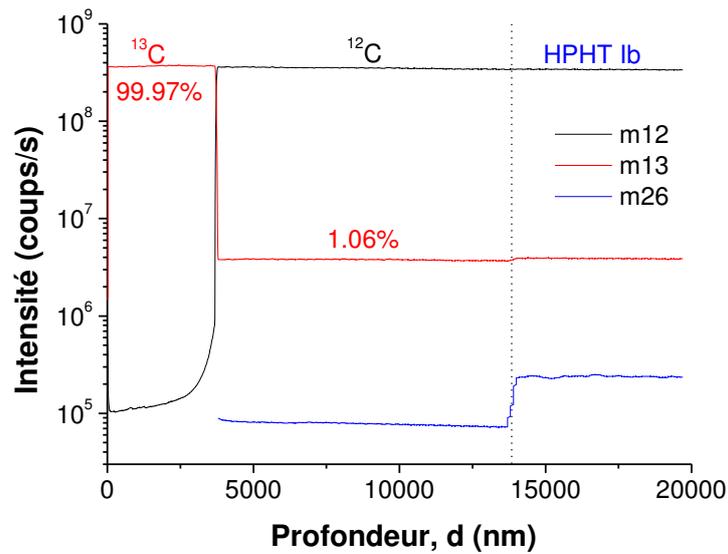


Figure (IV.4) Profils SIMS en profondeur sur l'échantillon étudié dans [Barjon2012]. Cette figure montre l'intensité ionique aux masses 12 et 13 ainsi que celle liée à l'azote (CN = 26), utilisée pour repérer l'interface avec le substrat HPHT.

La «raideur» de l'interface ¹²C/¹³C mesurée entre 84% et 16% du signal maximal est égale à 46 nm (Figure (IV.5)). Cette valeur est probablement surestimée en raison de la rugosité de la surface de l'échantillon. Elle ne pose cependant aucun problème dans les mesures de la longueur de diffusion à l'échelle micrométrique. On considèrera les interfaces abruptes à cette échelle.

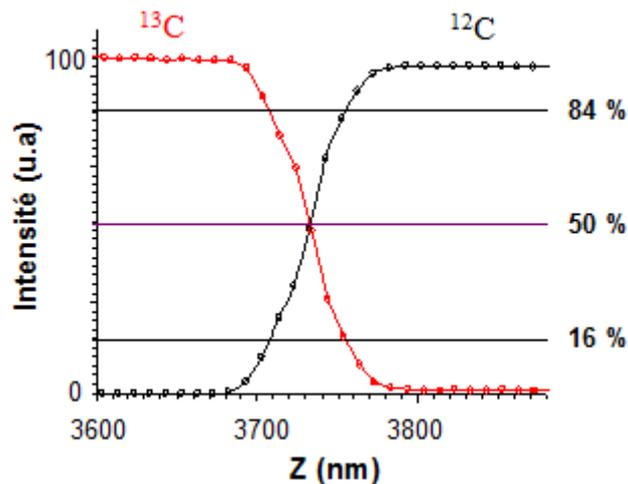


Figure (IV.5) Profils SIMS à l'interface ¹³C/¹²C (zoom de la Fig. (IV.4)). Les seuils de 84% et 16% de la valeur maximale du signal de la matrice sont indiqués pour la mesure de la «raideur» d'interface.

I.4. Variation isotopique de l'énergie de bande interdite du diamant

Dans le passé, plusieurs études expérimentales et théoriques ont été effectuées pour comprendre l'effet de la variation isotopique [Giustino2010] [Cardona2005]. Collins et al. [Collins1990] ont étudié du diamant synthétisé par HPHT avec une composition isotopique contrôlée. Ils ont rapporté que la bande interdite du diamant ^{13}C est supérieure à celle du diamant ^{12}C de 13,6 meV. Cette valeur est plus grande de 1 à 2 ordres de grandeurs par rapport à la variation isotopique d'énergie de la bande interdite des autres semiconducteurs, comme le silicium (^{28}Si et ^{30}Si) ou le germanium (^{76}Ge et ^{70}Ge) [Ramdas2005] [Plekhanov2003]. Ruf et al. [Ruf1998] ont mesuré l'effet isotopique d'une substitution du ^{12}C par le ^{13}C sur les recombinaisons excitoniques sans phonon du diamant dopé bore. Ils ont déduit une différence de largeur de bande interdite entre le puits ^{12}C et la barrière ^{13}C égale à 14,6 meV. Plus récemment, Watanabe et al. [Watanabe2013] ont estimé les énergies des phonons TO en fonction de la composition isotopique et mesuré l'énergie de l'exciton libre assisté TO. Ils ont déduit une différence de largeur de bande interdite entre ^{12}C et ^{13}C égale à 15,4 meV à 79 K.

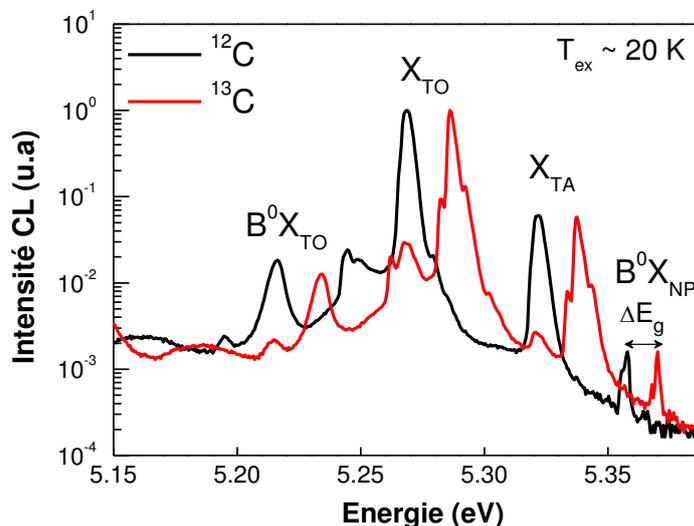


Figure (IV.6) Spectres CL à haute résolution représentant les recombinaisons excitoniques à 20 K dans le diamant ^{12}C et ^{13}C . X_{TO} et X_{TA} correspondent respectivement aux recombinaisons d'excitons libres associées à un phonon transverse optique (TO) et un phonon transverse acoustique (TA). B^0X_{TO} et B^0X_{NP} correspondent respectivement aux recombinaisons des excitons liés au bore (impureté résiduelle) associées à un phonon TO et sans phonon (NP).

La figure (IV.6) montre les spectres de ^{13}C et ^{12}C obtenus par CL à 20 K dans l'étude précédente [Barjon2012]. Comme dans l'article [Ruf1998], à partir des raies $\text{B}^0\text{X}_{\text{NP}}$, on mesure expérimentalement la différence de largeur de bande interdite entre les deux matériaux $\Delta E_g = E_g(^{13}\text{C}) - E_g(^{12}\text{C}) = 12,2 \text{ meV}$, en s'affranchissant de la variation isotopique de l'énergie des phonons.

Pour les hétérostructures $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ les valeurs d'offsets de bande de conduction et de bande de valence ne sont pas encore connues. En d'autres termes, les puits $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ pourraient être de type I ou de type II.

II. Acquisition et traitement des données

Des balayages linéaires du faisceau d'électrons sont réalisés sur une distance d'environ $70 \mu\text{m}$ autour du puits $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Cette expérience permet de mesurer la longueur de diffusion des excitons dans les barrières ^{13}C grâce au puits de collecte en diamant ^{12}C (voir chapitre 2, §II). 64 spectres sont enregistrés tous les $1,1 \mu\text{m}$. Dans la figure (IV.7) on montre les données brutes obtenues à une température de gaz d'excitons de 23 K pour une tension d'accélération de 10 kV et un courant de 5 nA. La mesure de la longueur de diffusion des excitons dans les barrières ^{13}C vers le puits de collecte ^{12}C est réalisée sur la base de l'équation (II.9) valable pour les faibles vitesses de recombinaison de surface. Elle est redonnée ici:

$$I_{12c}(x) = I_{12c}(0) \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) \quad (\text{IV.1})$$

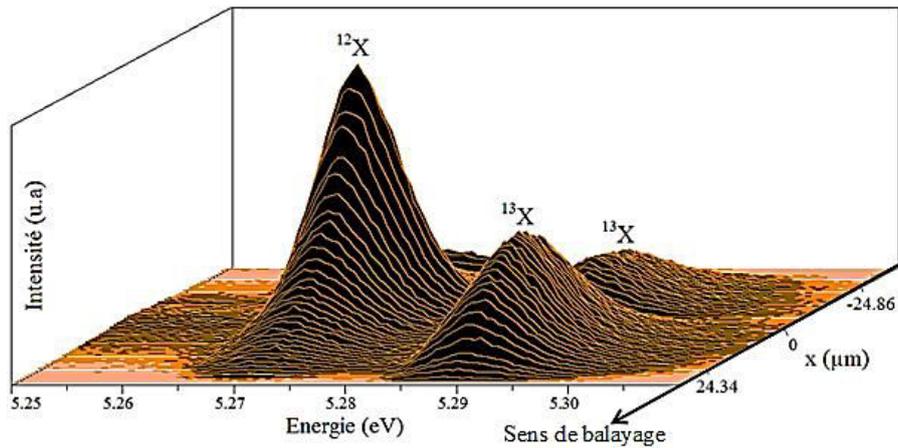


Figure (IV.7) Spectres CL bruts obtenus à 10 kV enregistrés tous les 1,1 μm (64 spectres). $x = 0$ indique la position du puits 1 de collecte en ^{12}C .

$I_{12c}(x)$ représente l'intensité intégrée issue du puits ^{12}C pour une excitation électronique appliquée à une distance x de ce dernier. A basse température, l'utilisation de deux curseurs positionnés à chacune des deux émissions lumineuses (voir l'exemple dans la figure (IV.8)) permet de calculer simplement les intensités intégrées de luminescence.

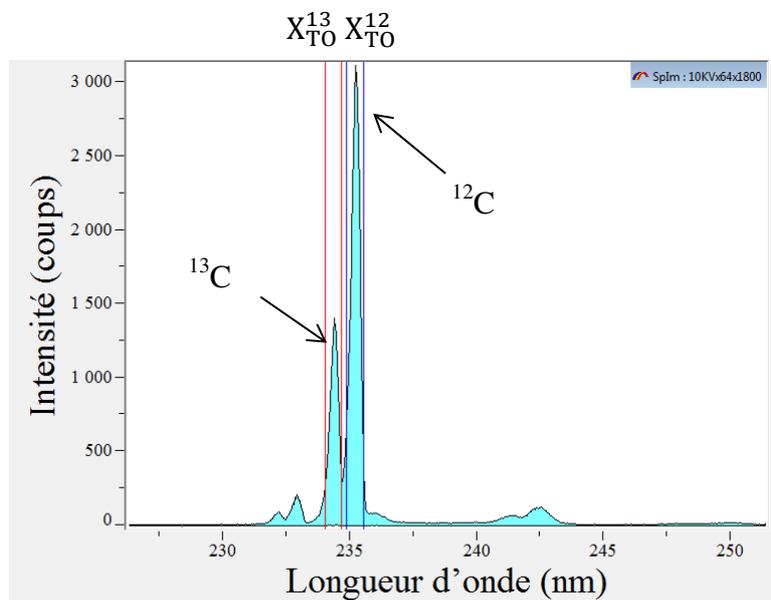


Figure (IV.8) Exemples de calcul des intensités intégrées de luminescence émise par la barrière en ^{13}C et par le puits en ^{12}C (capture d'écran du logiciel Labspec).

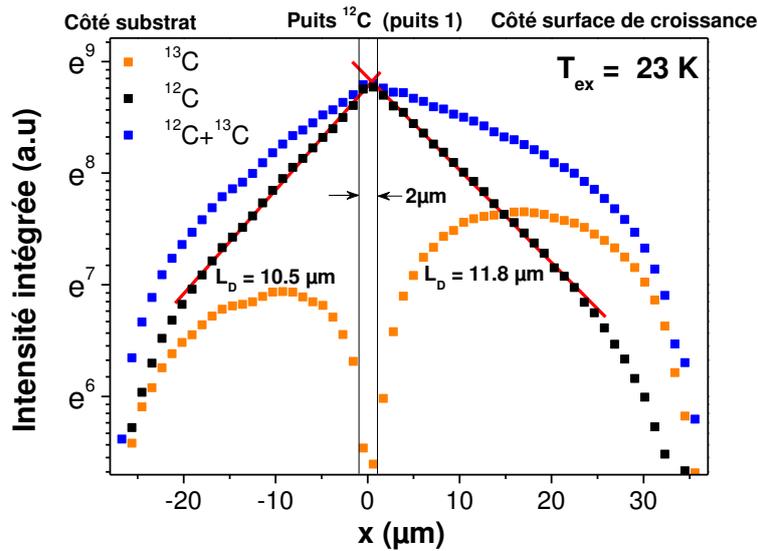


Figure (IV.9) Intensités intégrées de luminescence de X_{TO} en fonction de la distance x entre l'excitation et le puits 1 de diamant ^{12}C .

Dans la figure (IV.9), on montre un exemple de l'intensité intégrée des deux barrières et du puits 1 pour un balayage linéaire effectué sur la section transverse de notre échantillon. On observe un croisement entre l'intensité intégrée de chacune des deux barrières ^{13}C et du puits 1 qui met en évidence un bon transfert des excitons du diamant ^{13}C vers le diamant ^{12}C . Du côté surface et du côté substrat, la chute de l'intensité totale est forte. Elle est due respectivement aux recombinaisons non radiatives à la surface de croissance et aux interfaces défectueuses du puits 2 (voir paragraphe §I). La longueur de diffusion L_D des excitons dans le diamant ^{13}C est directement mesurée par une régression linéaire sur le signal émis par le puits ^{12}C (figure (IV.9)). Sur cet exemple, on trouve 10,5 μm et 11,8 μm de chaque côté du puits.

III. Etude de la diffusion excitonique dans le diamant ^{13}C

III.1. Effet de la profondeur d'excitation (tension d'accélération)

Comme pour ZnO (chapitre 3), les longueurs de diffusion extraites sont des longueurs de diffusion effectives qui prennent en compte la vitesse de recombinaison en surface de la section transverse. La même question se pose alors: est-ce que cette longueur de diffusion mesurée est proche de la valeur du matériau massif, loin de la surface? Pour répondre à cette question, nous avons d'abord choisi de faire varier la profondeur d'excitation. En fonction de

la tension d'accélération des électrons incidents, le volume de génération est plus ou moins proche de la surface. Ainsi, plusieurs balayages linéaires à faible température ($T_{ex} \sim 20$ K) ont été réalisés sur la section transverse de notre échantillon pour différentes tensions d'accélération V variant de 3 à 30 kV. Des simulations Monte-Carlo ont été réalisées dans le but de visualiser l'échelle du volume de génération dans notre structure. A basse tension (3 kV), le volume de génération des paires électron-trou produit par les électrons incidents est très proche de la surface de la section transverse. A 30 kV, il est étendu sur plusieurs μm en dessous de cette surface. Dans ces expériences, la puissance d'excitation ($P = Vi$) a été maintenue constante et égale à $50 \mu\text{W}$. Elle est choisie faible pour éviter la formation des polyexcitons (voir chapitre 5).

Les valeurs de L_D mesurées en fonction de V sont présentées sur la figure (IV.10). On observe une faible variation de la longueur de diffusion en fonction de la tension d'accélération. L_D se situe dans une plage comprise entre $11,3 \mu\text{m}$ et $14,6 \mu\text{m}$. On en déduit que les recombinaisons de surface de la section transverse polie n'affectent pas dramatiquement la mesure de la longueur de diffusion dans le diamant.

De la même façon que pour ZnO au chapitre 3, nous pouvons le vérifier en évaluant la vitesse de recombinaison réduite avec les valeurs de la littérature: avec $v_s = 10^5$ cm/s [Kozák2012], $\tau = 20$ ns à 20 K [Takiyama1996] à faible excitation, et $L_D = 14,6 \mu\text{m}$, on trouve un paramètre de vitesse de recombinaison réduite $S = v_s\tau/L_D \approx 1,5$. Essayons maintenant d'estimer la longueur de diffusion dans le massif en se basant sur la référence [Donolato1982] (figure (III.9) du chapitre 3). Pour une tension d'excitation de 30 kV, la profondeur de pénétration R est de $5,6 \mu\text{m}$. Alors le rapport R/L_D pour une longueur de diffusion égale à $15 \mu\text{m}$ est de l'ordre de 0,37. Pour $S = 1$ et $R/L_D = 0,1$ on déduit une augmentation de la pente de 60% par rapport à $S = 0$. Pour $S = 1$ et $R/L_D = 1$, on déduit une augmentation de la pente de 34% par rapport à $S = 0$.

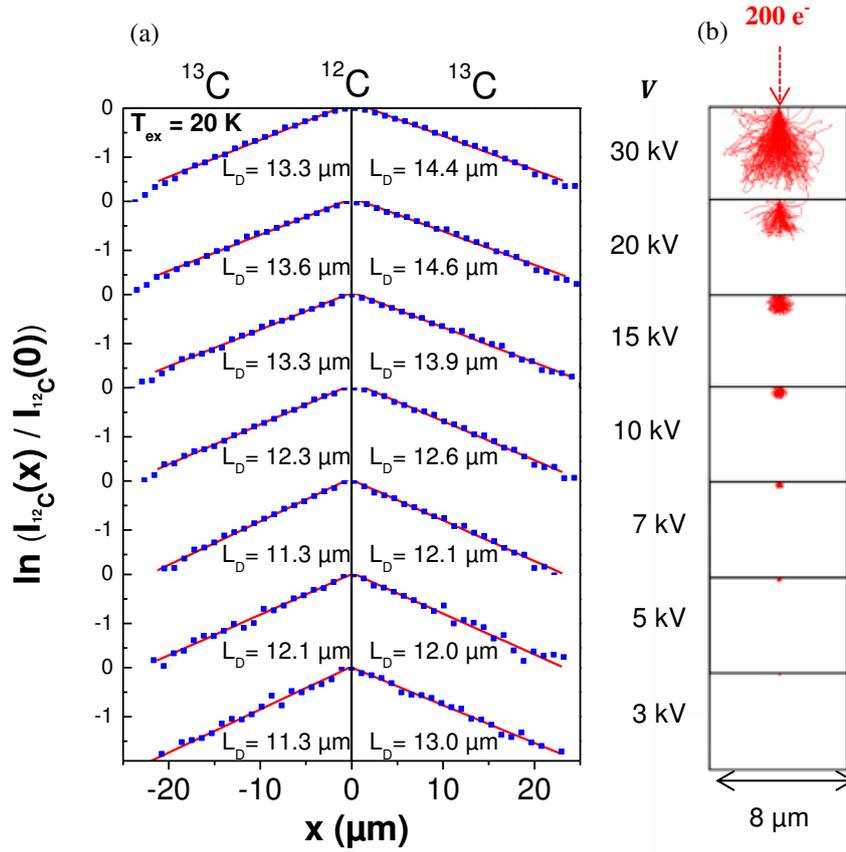


Figure (IV.10) (a) Longueur de diffusion dans la barrière côté substrat ($x < 0$) et dans la barrière côté surface ($x > 0$) pour différentes tensions d'accélération V . (b) Simulation Monte-Carlo (casino 2.48) des trajectoires de 200 électrons dans le diamant pour différentes tensions d'accélération.

La mesure réalisée dans le diamant sous-estime donc un peu plus (50%) la longueur de diffusion du matériau massif que dans ZnO (20%). Une discussion est nécessaire ici sur les ordres de grandeurs. Le groupe de Naka [Akimoto2014] a mesuré les mobilités des électrons et des trous à 20 K. Il a trouvé $\mu_h = 2.10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et $\mu_e = 4,5.10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Cela nous permet de calculer, d'après la relation (I.10) et (I.13), une diffusivité ambipolaire $D_a = 477 \text{ cm}^2/\text{s}$. Comme la durée de vie des excitons à basse température et à faible excitation est de l'ordre de 20 ns [Takiyama1996], la longueur de diffusion excitonique attendue est égale à $31 \mu\text{m}$ dans le massif. En conclusion, l'ordre de grandeur que nous avons mesuré ($L_D = 15 \mu\text{m}$) est bien cohérent avec les données de la littérature, mais sans doute légèrement sous-estimé à cause des recombinaisons de surface.

En perspective de ce travail, on peut signaler que des longueurs de diffusion plus élevées pourraient peut-être être atteintes si on pouvait éliminer la contamination résiduelle en azote issue du méthane ^{13}C . En effet, la présence d'azote constitue un piège profond dans la bande interdite du diamant qui peut réduire, la durée de vie des excitons, ainsi la longueur de

diffusion. Il faut signaler encore que, dans la littérature, on trouve très peu de données sur la durée de vie des excitons dans le diamant à basse température. L'intervention des autres espèces, comme les polyexcitons et la phase liquide électron-trou en équilibre avec les porteurs libres et les excitons (chapitre suivant), rend la mesure de la durée de vie des excitons très dépendante des conditions d'injections. Elle nécessiterait une étude approfondie.

III.2. Effet de la température

Dans cette partie, les expériences de diffusion sont réalisées à différentes températures, la tension d'accélération des électrons étant maintenue constante et égale à 10 kV. Dans la figure (IV.11), la pente des droites de régression linéaire associées aux intensités intégrées du puits augmente avec la température. Cela signifie que la longueur de diffusion des excitons diminue progressivement de 11 à 3,3 μm quand la température du gaz d'excitons augmente de 23 à 118 K.

Le comportement de la longueur de diffusion avec la température est tracé dans la figure (IV.12). Pour interpréter ces résultats nous avons fait l'hypothèse que la diffusion excitonique est limitée par les collisions sur des phonons acoustiques ce qui donne une mobilité $\mu \propto T_{ex}^{-3/2}$ [Kozák2013]. D'après la relation d'Einstein (équation (I.10)), la diffusivité des excitons est alors proportionnelle à $T_{ex}^{-1/2}$. Si on émet en plus l'hypothèse que la durée de vie excitonique est constante dans cette gamme de température, la longueur de diffusion $L_D = \sqrt{D\tau}$ serait proportionnelle à $T_{ex}^{-1/4}$. Le tracé de la dépendance $T_{ex}^{-1/4}$ décrit bien les mesures expérimentales entre 20 K et 66 K. On conclut que l'interaction avec les phonons acoustiques pourrait être le facteur limitant de la diffusion des excitons à basse température. Par contre, pour $T_{ex} > 66$ K, il est probable que l'hypothèse de la durée de vie constante soit mise en défaut. Des mesures complémentaires de cathodoluminescence résolue en temps seraient intéressantes pour pousser plus loin l'analyse.

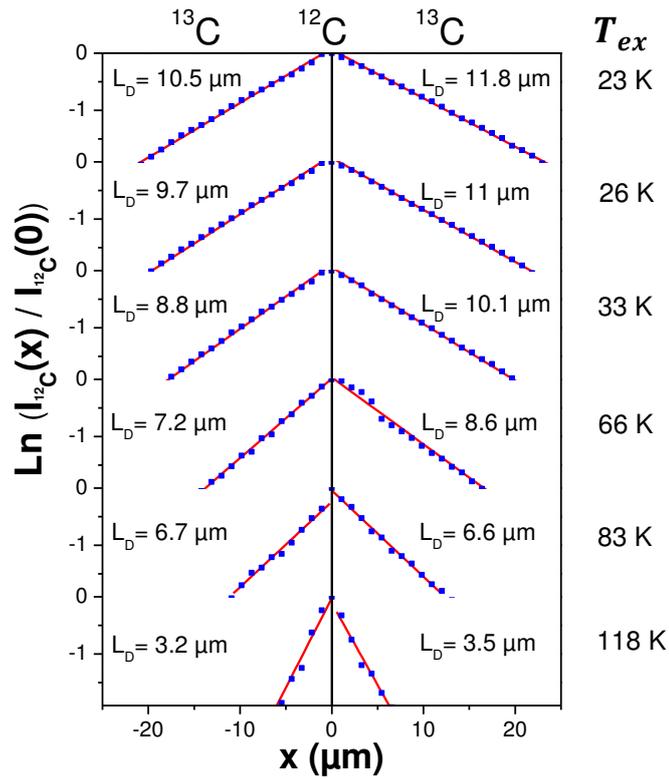


Figure (IV.11) Longueur de diffusion dans la barrière côté substrat ($x < 0$) et dans la barrière côté surface ($x > 0$) en fonction de la température T_{ex} du gaz d'excitons (mesurée sur la figure (II.9) du chapitre 2).

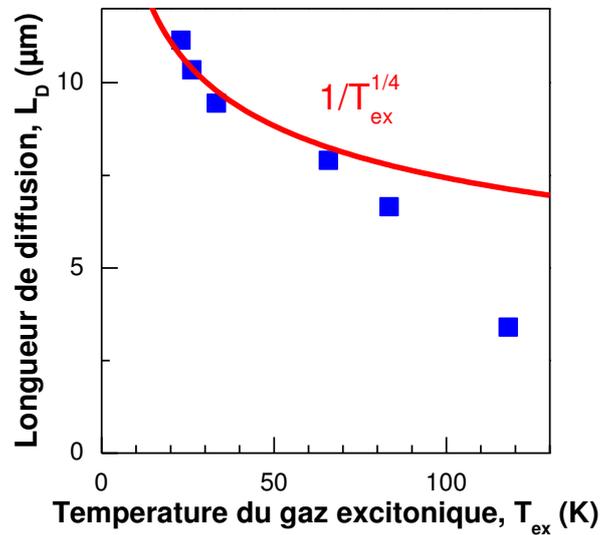


Figure (IV.12) Evolution de la longueur de diffusion dans le diamant ^{13}C en fonction de la température (moyenne des valeurs mesurées des deux côtés du puits).

Conclusion

Nous avons étudié la diffusion excitonique sur la section transverse de multicouches de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ diamant non intentionnellement dopé. Dans la première partie de cette étude, on a montré en variant la profondeur d'excitation par CL (tension V de 3 à 30 kV), que la longueur de diffusion excitonique à 20 K dans le diamant ^{13}C varie peu, avec une valeur maximum atteinte de 15 μm . Cela indique que l'effet de recombinaison de surface sur cette section transverse polie est faible. L'analyse des données de la littérature montre que la longueur de diffusion effective de 15 μm dans le diamant massif ^{13}C n'est sous-estimée qu'au plus de 60 % par rapport au massif. Dans la deuxième partie, on a étudié la diffusion excitonique en variant la température à profondeur d'excitation constante. On a observé une diminution progressive de la longueur de diffusion excitonique dans le diamant ^{13}C de 11 à 3,3 μm lorsque la température augmente de 23 K à 118 K. Jusqu'à 66 K, l'interaction exciton-phonon acoustique pourrait être le facteur limitant de la diffusion des excitons.

Chapitre 5: Polyexcitons dans le diamant

Dans ce chapitre, nous avons cherché à mettre en évidence la formation des polyexcitons dans le diamant par cathodoluminescence en excitation continue. Nous discuterons les énergies de liaison des polyexcitons à partir des transitions radiatives qui leur sont associées. Dans la partie la plus originale de cette étude, nous montrerons que les polyexcitons peut être formés par confinement spatial des excitons dans des puits de diamant ^{12}C de faible épaisseur. L'analyse des résultats indique une augmentation d'un facteur 12 de la densité de paires électron-trou dans le puits le plus fin (1 μm) par rapport au diamant massif.

Introduction

L'existence théorique de molécules excitoniques (polyexcitons) et celle d'une phase liquide de paires électron-trou ont été prédites il y a plus de 50 ans [Moskalenko1958] [Lampert1958]. Les propriétés des gouttelettes liquides d'électron-trou ont été étudiées à la fois expérimentalement et théoriquement. La phase condensée à l'état liquide des paires électron-trou a été observée la première fois dans le silicium par Haynes et al. [Haynes1966] et bien plus tard dans le diamant par Thonke et al. [Thonke2000].

Les polyexcitons sont des molécules bosoniques formées de plusieurs excitons liés entre eux. On notera X^N la molécule excitonique formée de N excitons liés entre eux. Ils ont été observés la première fois dans le silicium en 1987 par Steele et al. [Steele1987]. Plus de 20 ans après, les polyexcitons ont été détectés dans le diamant massif [Omachi2013]. Omachi et ses collègues japonais ont utilisé la technique de photoluminescence en régime impulsif pour mettre en évidence les polyexcitons. Ils ont observé jusqu'à $N = 6$ excitons liés entre eux. Dans ce chapitre, nous étudierons les polyexcitons dans le diamant en utilisant la spectroscopie de cathodoluminescence en régime d'excitation continue.

I. Etat de l'art

Dans un semiconducteur photoexcité (photoluminescence) ou excité par un faisceau d'électrons (cathodoluminescence) différentes particules électriques se forment: les porteurs libres (paires électron-trou non liées), les excitons libres, les polyexcitons, les gouttelettes liquides, ... Les conditions de stabilité de ces particules dépendent du nombre total de porteurs générés par unité de volume et de la température. Les polyexcitons et la phase liquide (EHD pour electron-hole droplets en anglais) nécessitent une densité d'excitation assez importante et des conditions de température bien précises pour pouvoir être observés.

Gouttelettes de paires électron-trou

La condensation du gaz d'électron-trou dans les semiconducteurs à gap indirect peut se comparer à la transition de phase d'un gaz en liquide sous l'effet de la pression. Le rôle de la pression est joué par la densité du gaz d'électrons et de trous dans le cristal. Expérimentalement, on obtient la condensation dans des conditions de forte puissance d'excitation. Cette nouvelle phase est métallique et incompressible. Elle se trouve en équilibre thermodynamique avec les porteurs libres et les excitons [Gournley1982]. Cette transition s'appelle aussi condensation de Fermi-Dirac, à cause de la nature fermionique des charges (électrons et trous) composant le liquide. La phase liquide d'électron-trou apparaît à des températures inférieures à une température critique $T_{c,liq.} = 165$ K, mesurée dans le diamant [Shimano2002]. Par contre dans le silicium, la valeur expérimentale de la température critique $T_{c,liq.} = 45$ K [Smith1986] est bien plus faible. Les recombinaisons radiatives associées à ces gouttelettes sont bien décrites dans l'article de Sauer [Sauer2004].

Polyexcitons dans un semiconducteur

L'observation des polyexcitons est plus délicate. Elle nécessite des matériaux de très grande qualité (cristallinité et pureté) et s'obtient à des températures plus basses. Les polyexcitons peuvent se former seulement à des températures inférieures à la température critique T_{c,X^N} . Dans le silicium $T_{c,X^N} = 9$ K [Jiang2005]. Dans le diamant, un calcul théorique prédit $T_{c,X^N} = 60$ K (voir la note en référence 13 de l'article [Jiang2005]). On voit ainsi que le domaine de températures où les polyexcitons sont stables est bien plus grand dans le diamant ($T < 60$ K) que dans le silicium ($T < 9$ K). En pratique les recombinaisons des polyexcitons dans le silicium sont détectées en PL seulement à 1,6 K [Thewalt1996]. Cela fait du diamant

un matériau de choix pour l'étude des polyexcitons, jusqu'en 2013 uniquement étudiés dans le silicium.

	Si	Diamant
$T_{c,liq.}$	45 K, exp [Smith1986]	165 K, exp [Shimano2002]
T_{c,X^N}	9 K, théo [Jiang2005]	60 K, théo [Jiang2005]

Tableau I: Températures critiques de stabilité des polyexcitons et des gouttelettes d'électron-trou comparées dans le silicium et le diamant.

Stabilité des polyexcitons en fonction de la nature de la bande interdite

Dans un semiconducteur à gap indirect, Wang et Kittel [Wang1972] ont examiné la stabilité des états polyexcitoniques formés de N excitons. La nature multi-vallée de la bande de conduction des semi-conducteurs à gap indirect rend possible la formation de polyexcitons contenant jusqu'à $N_{max} = 2m$ excitons. Le facteur 2 représente les deux orientations de spin possibles dans une vallée et m est le nombre de minima équivalents (vallées) de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin. Le diamant présente 6 vallées. Ainsi, on s'attend à observer des molécules excitoniques contenant jusqu'à 12 excitons dans le diamant. L'équipe japonaise [Omachi2013] a observé des polyexcitons X^N jusqu'à $N = 6$ dans le diamant.

Dans les semiconducteurs à gap direct, la bande de conduction n'est généralement pas dégénérée, et $N_{max} = 2$. En d'autres termes, seul le biexciton est stable dans un semiconducteur à bande interdite directe. La figure (V.1) est une représentation schématique du biexciton, analogue à une molécule H_2 .

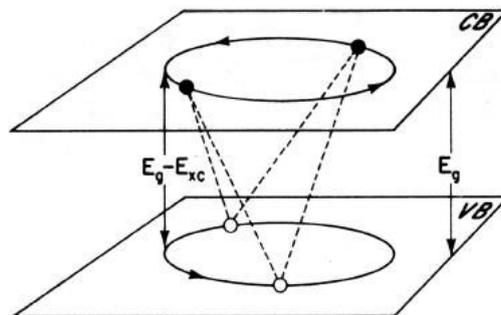


Figure (V.1) Illustration d'un biexciton [Pankove1971].

Trois régimes d'excitation

Trois régimes d'excitation peuvent être envisagés pour décrire l'apparition des polyexcitons et de la phase liquide. Ils se composent d'un régime de faible excitation, d'excitation intermédiaire et de forte excitation (voir figure (V.2)):

- à faible excitation on retrouve les conditions présentées au chapitre 1. Les excitons sont en équilibre thermodynamique avec des porteurs libres. La concentration totale de charges injectées est $\Delta N = n_{eh} + n_{ex}$. Si le gaz est suffisamment dilué, les interactions exciton-exciton sont négligeables.
- en régime d'excitation intermédiaire, la densité des porteurs générés augmente. Ainsi, les collisions entre excitons augmentent. C'est dans ce régime que se forment les polyexcitons.
- pour un régime de forte excitation, les interactions exciton-exciton, exciton-polyexciton et polyexciton-polyexciton deviennent de plus en plus importantes. Les excitons ont tendance à se dissocier en faveur d'un état collectif possédant une densité élevée, la phase liquide de paires électron-trou.

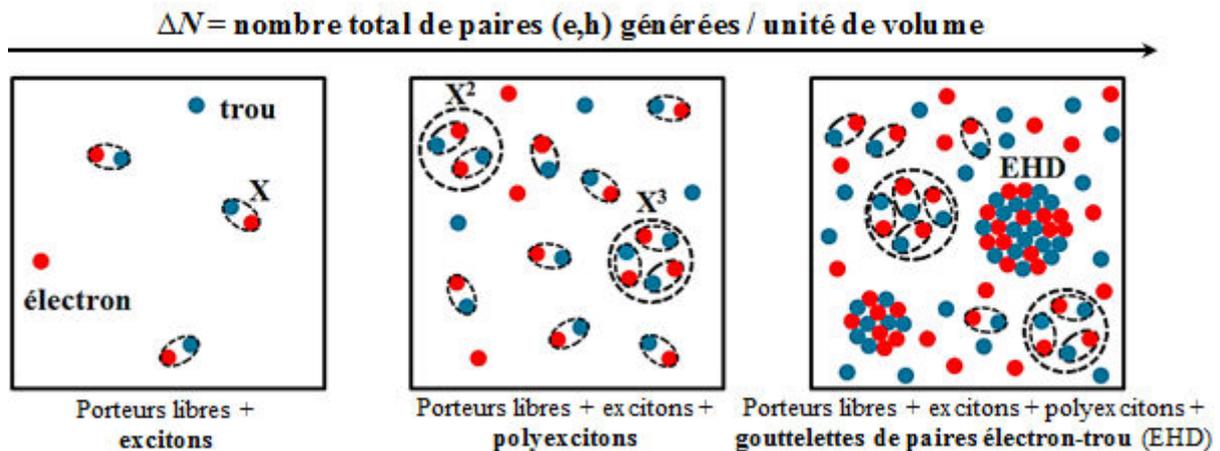


Figure (V.2) Schéma illustrant la formation des polyexcitons et des gouttelettes de paires électrons-trous, lorsque la densité d'excitation augmente progressivement.

Deux approches pour augmenter la densité de paires électron-trou

L'idée de ce travail est d'essayer d'augmenter la densité d'électrons et de trous de deux façons différentes pour étudier les polyexcitons dans le diamant:

- **Soit** augmenter la densité des paires électron-trou ΔN à volume V constant en variant la puissance d'excitation. Pour cette étude, nous avons utilisé un monocristal de diamant CVD de haute qualité.

- **Soit** diminuer le volume V du diamant ^{12}C en gardant une puissance d'excitation constante. Pour cela, nous utiliserons le confinement spatial des porteurs générés dans des puits de diamant ^{12}C insérés entre deux barrières de diamant ^{13}C .

II. Echantillons étudiés

Les deux échantillons ont été élaborés au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM (Université Paris 13, Villetaneuse, France) par Alexandre Tallaire. La croissance du diamant massif (AT2011-06) et des multicouches $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (AT2011-48) ont été réalisés en CVD assisté par plasma micro-onde sur des substrats de diamant HPHT Ib(001) disponibles commercialement.

Pour la croissance du diamant massif présenté en figure (V.3), la source de carbone utilisée est du méthane naturel $^{12}\text{CH}_4$. Le substrat HPHT a été retiré par découpe laser et les faces ont été repolies. Ce cristal de très grande qualité cristalline est également très pur ($[\text{N}] < 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{B}] < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Son épaisseur est de $420 \mu\text{m}$ [Achard2007]. Il a récemment fait l'objet d'une étude poussée par technique pompe-sonde en temps résolu [Ščajev2013]. Cette étude présente des mesures de mobilité, diffusivité ambipolaire et longueur de diffusion des porteurs libres en fonction de niveau d'injection et de la température. L'échantillon AT2011-06 est utilisé dans la première partie de ce chapitre pour étudier les polyexcitons dans le diamant massif en variant la puissance d'excitation par cathodoluminescence.

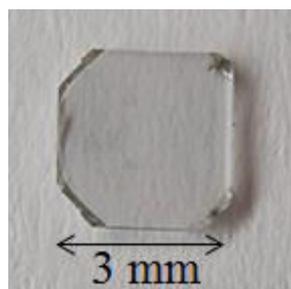


Figure (V.3) Diamant CVD ultrapur autosupporté réalisé au LSPM.

Pour fabriquer les multicouches de diamant $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (échantillon AT2011-48), du méthane $^{12}\text{CH}_4$ naturel a été utilisé pour la croissance des couches de diamant ^{12}C . Pour les couches de diamant ^{13}C de méthane isotopiquement enrichi $^{13}\text{CH}_4$ a été utilisé. Dans la figure (V.4), on présente deux images SIMS de la section transverse de l'échantillon. Les images SIMS filtrées en masse permettent de distinguer les couches de diamant ^{12}C et de diamant ^{13}C . Avec

ces images on peut mesurer les épaisseurs des puits de ^{12}C : elles varient entre 1 et 26 μm . Cet échantillon sera utilisé dans la deuxième partie de ce chapitre pour étudier l'influence du confinement spatial des excitons dans les puits sur la formation des polyexcitons.

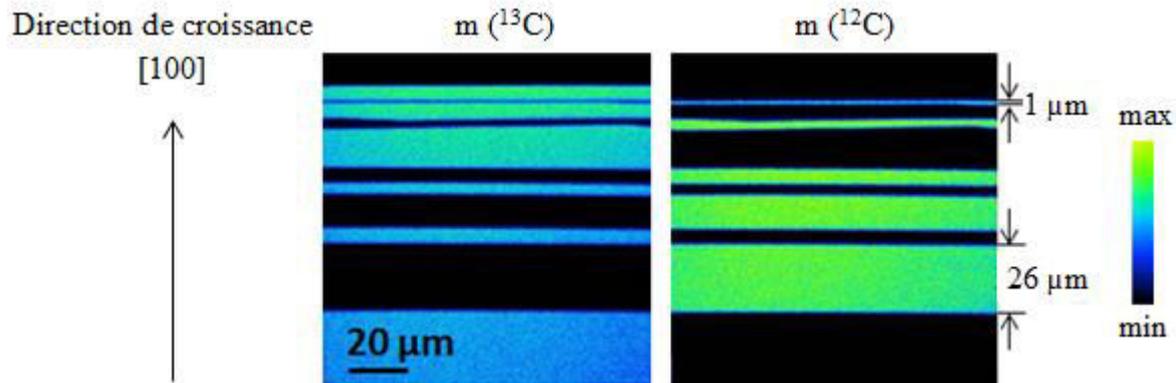


Figure (V.4) Images SIMS de la section transverse de l'empilement $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ filtrées en masse pour les puits de diamant ^{12}C et les barrières de diamant ^{13}C .

III. Polyexcitons dans le diamant massif

La figure (V.5) compare nos résultats obtenus par cathodoluminescence en mode continu avec les spectres de photoluminescence en mode impulsionnel publiés récemment [Omachi2013]. Dans notre étude par cathodoluminescence, nous avons varié le courant du faisceau d'électrons i en gardant la même tension d'accélération V (30 kV) afin d'augmenter la puissance d'excitation électronique ($P = Vi$). La mesure de la température du gaz d'excitons T_{ex} est faite par un ajustement de la forme de raie X_{TO} du côté haute énergie (voir chapitre 2). Cette température reste stable autour de 20 K, à l'exception des forts courants où elle atteint 28 K à 348 nA et 30 K à 500 nA. L'augmentation de la température du gaz excitonique est sans doute due au chauffage induit par la thermalisation des porteurs (émission de phonons) après bombardement électronique (c.f. chapitre 2).

A faible courant d'excitation, on observe la recombinaison de l'exciton libre assisté par un phonon transverse optique X_{TO} à 5,27 eV. On observe aussi sa recombinaison assistée par un phonon longitudinal optique X_{LO} à 5,24 eV. Un petit pic à 5,21 eV correspond aux recombinaisons des excitons liés au bore (impuretés résiduelles) assistées d'un phonon TO.

Le résultat principal est l'apparition de nouveaux pics de luminescence lorsque la puissance d'excitation augmente. Pour des courants de faisceau supérieurs à 5 nA, on commence à

observer un changement du spectre. De nouveaux pics notés X^N apparaissent et augmentent en intensité radiative avec le courant d'excitation. Ces pics X^N sont attribués aux recombinaisons de molécules formées de N excitons dans le diamant. Ils apparaissent à plus basse énergie que l'exciton libre. Cela est dû à l'énergie de liaison des polyexcitons, qui sera discutée plus loin, au paragraphe §IV.2.

Expérimentalement, on observe que l'énergie d'émission des pics polyexcitoniques ne change pas en fonction de la puissance d'excitation. Ce comportement est bien distinct de l'énergie de recombinaison de la phase liquide qui dépend de la densité d'excitation et de la taille des gouttelettes [Jeffries1983]. Pour les courants les plus élevés, la phase métallique d'EHD_{TO} est détectée comme une raie large, se superposant aux raies polyexcitoniques.

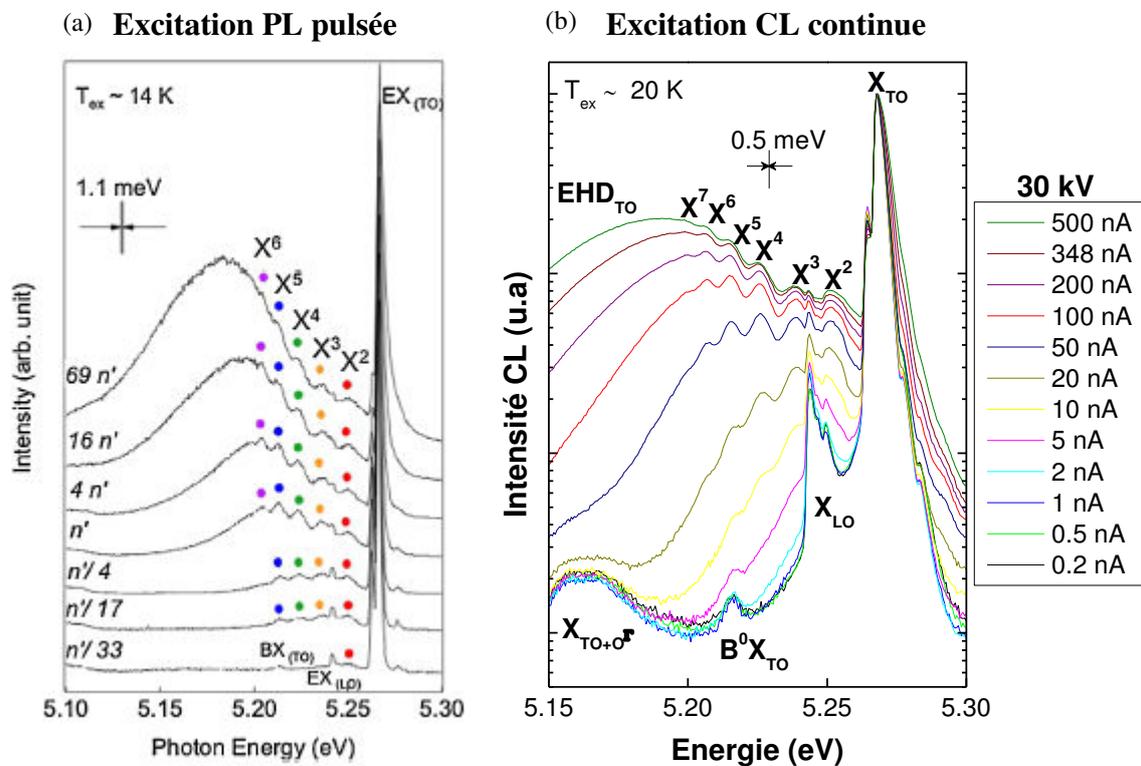


Figure (V.5) Formation des polyexcitons dans le diamant massif par deux techniques différentes en fonction de la puissance d'excitation: (a) en variant la puissance laser (résultat de Omachi et al. pour une excitation PL pulsée [Omachi2013], (b) en variant le courant du faisceau d'électrons (notre résultat obtenu par CL). L'axe vertical est en échelle logarithmique.

Nos résultats en excitation continue par spectroscopie de cathodoluminescence confirment donc les résultats obtenus en 2013 en excitation impulsionnelle par spectroscopie de photoluminescence.

III.1. Mesure de l'énergie de recombinaison des polyexcitons

Par rapport aux résultats japonais [Omachi2013], nous observons de nouvelles transitions optiques avec $N > 6$. Sur la figure (V.6), on a choisi le meilleur spectre obtenu à 348 nA pour analyser la région énergétique attribuée aux polyexcitons. Sur cette figure, on a tracé $I - I_{ref}$ sur l'axe vertical: on a fait la différence entre le spectre à forte excitation (348 nA) et celui I_{ref} obtenu à basse excitation (voir Figure (V.7)). Ce traitement permet d'isoler la contribution des raies polyexcitoniques, en s'affranchissant des recombinaisons de l'exciton libre X_{TO} , X_{LO} et de l'exciton lié B^0X_{TO} .

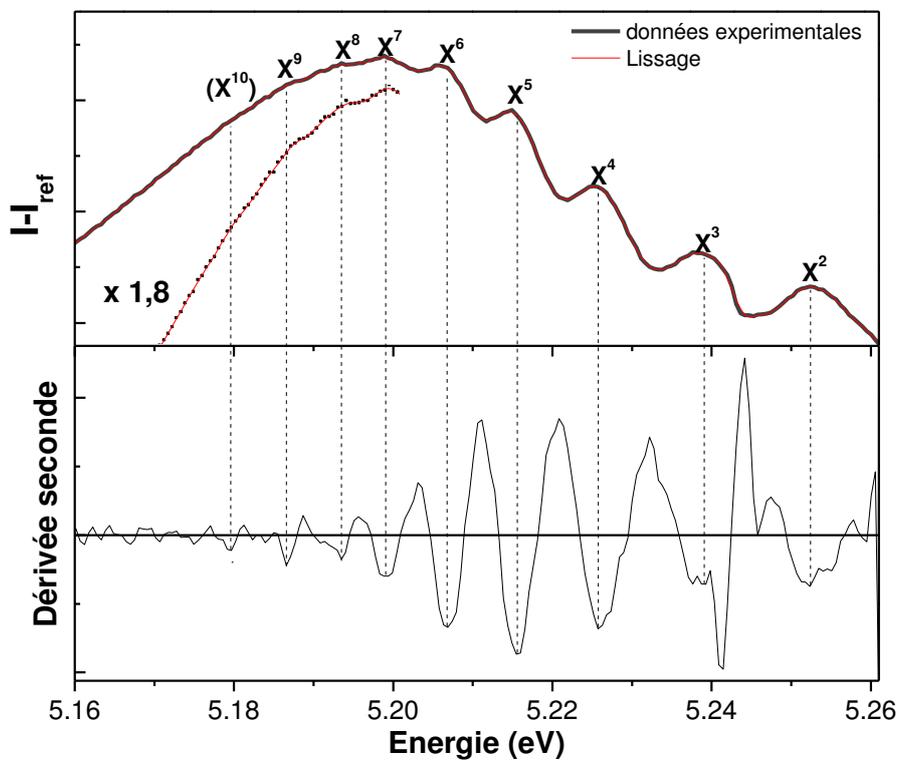


Figure (V.6) Spectre de CL des polyexcitons dans le diamant à (348 nA, 30 kV) après soustraction de la contribution de l'exciton libre. La dérivée seconde est également tracée après lissage pour déterminer l'énergie au maximum de recombinaison des raies polyexcitoniques X^N .

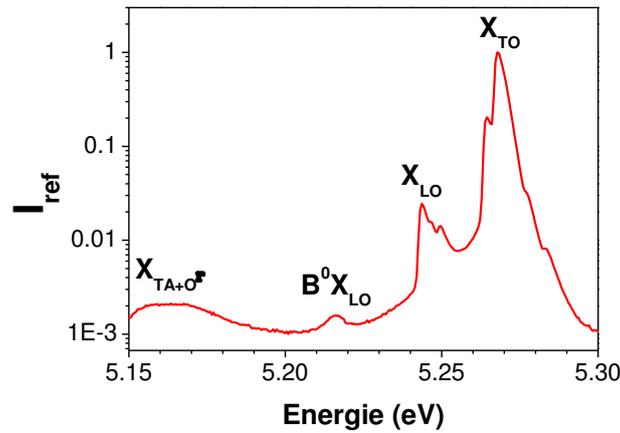


Figure (V.7) Spectre excitonique de référence obtenu à faible courant d'excitation ($i < 1$ nA).

Dans ce spectre, on observe clairement les polyexcitons de X^2 à X^7 . Un zoom (x 1,8) permet de distinguer deux autres maxima X^8 et X^9 . Une dérivée seconde est appliquée sur la courbe lissée (courbe en rouge obtenue par la méthode Stavisky-Golay avec un polynôme de degré 3 sur 4 points). Elle permet de mesurer la position énergétique des recombinaisons des polyexcitons jusqu'à X^9 (et peut être X^{10} en limite de détection) avec une bonne précision.

III.2. Energie de liaison des polyexcitons dans le diamant

Plus le nombre N d'excitons est grand dans un polyexciton donné, plus sa recombinaison radiative se produit à basse énergie. Ce décalage rend compte de l'énergie de liaison de la molécule excitonique que nous analysons en détail dans ce qui suit. Dans la figure (V.8), nous avons tracé la différence énergétique ($EX-EX^N$) entre la position des pics polyexcitoniques et l'énergie de seuil basse énergie de X^{TO} ($EX=5,263$ eV) en fonction du nombre d'excitons N formant la molécule excitonique.

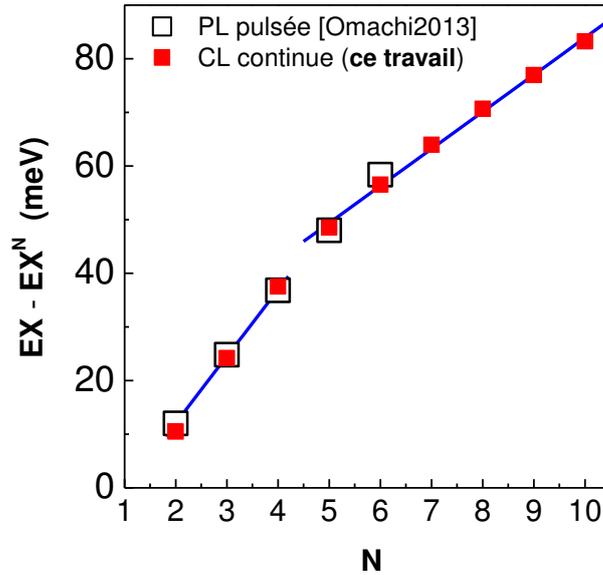


Figure (V.8) Ecart énergétique entre la position des pics polyexcitoniques X^N et l'énergie de seuil de l'exciton libre X en fonction du nombre N d'excitons formant la molécule excitonique.

On observe deux régimes différents l'un pour $N \leq 4$ et l'autre pour $N \geq 5$. $EX - EX^N$ présente un comportement à peu près linéaire dans ces deux régimes, avec des pentes différentes pour $N \leq 4$ et $N \geq 5$. Dans la suite, on discute ce résultat dans le cadre du modèle d'orbitale («Shell model») introduit par Rogachev pour l'étude des polyexcitons dans le silicium [Rogachev2001]. Ce modèle repose sur le fait que le facteur de dégénérescence des électrons de la bande de conduction est égal à 12 dans le diamant. Celui de la bande de valence est égal à seulement 4. Ainsi, jusqu'à X^4 (cas illustré sur la figure (V.9) (a)), la molécule excitonique est formée à partir des états fondamentaux ($n=1$) de la bande de valence et de la bande de conduction. La recombinaison radiative du polyexciton d'ordre N se fait alors selon la réaction suivante [Steele1987]:



Par exemple, le polyexciton X^4 se dissocie en X^3 et un exciton libre. Alors la différence énergétique $EX - EX^N$ pour $2 \leq N \leq 4$ correspond bien à l'énergie de liaison de la molécule excitonique (l'énergie nécessaire pour retirer un exciton de la molécule). Cette énergie augmente avec le nombre d'excitons liés.

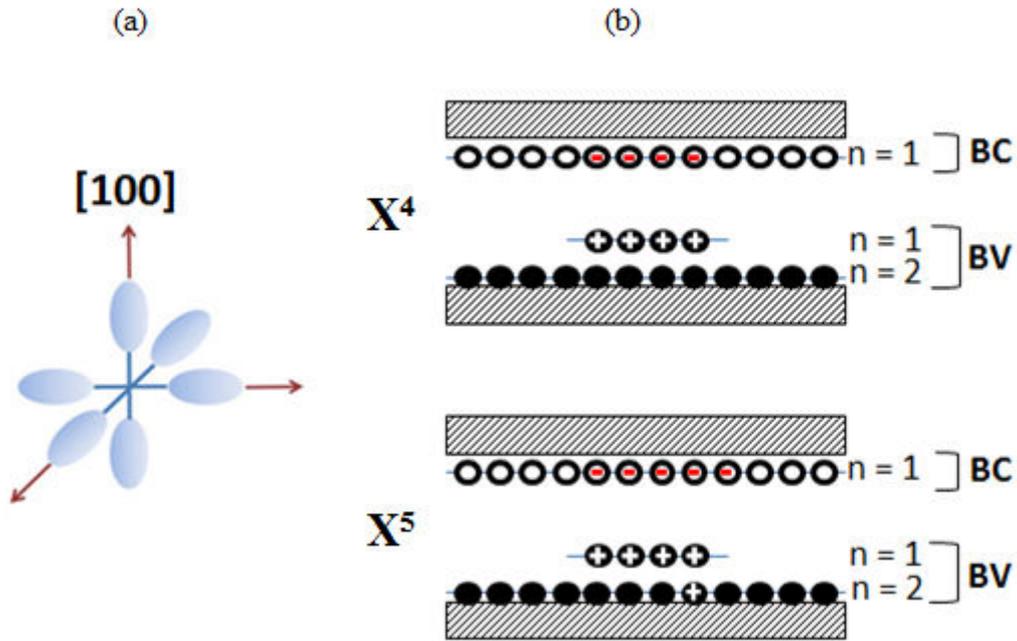
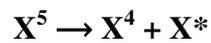


Figure (V.9) (a) Les 6 minima de la bande de conduction dans la direction [100]. (b) Shell model [Rogachev2001] appliqué à deux types de molécule excitonique X^4 et X^5 .

Pour $N \geq 5$, par exemple le cas de X^5 (voir figure (V.9) (b)), la transition peut impliquer des états excités ($n=2$) de la bande de valence. La dissociation de X^5 peut se faire indifféremment selon les réactions :



ou



- Pour la première réaction, X^4 est émis avec tous ses excitons dans l'état fondamental, mais l'exciton libre libéré est issu d'un trou à $n = 2$ dans la bande de valence. L'exciton libéré est donc dans un état excité, on le note X^* .

- Pour la deuxième réaction, l'exciton libre est libéré avec $n = 1$ pour BV. Par contre, la molécule excitonique X^4 est libérée avec 1 des 4 excitons qui la compose dans l'état excité $n = 2$ pour la bande de valence. On note X^{4*} l'état excité de X^4 .

Ainsi la différence énergétique $EX - EX^N$ pour $N \geq 5$ ne représente pas directement l'énergie de liaison du polyexciton d'ordre N à cause du fait que les transitions impliquent des états excités. $EX - EX^N$ est plus faible que l'énergie de liaison excitonique, ce qui explique la pente plus faible observée pour $EX - EX^N$ en fonction de N .

En résumé, pour $N \leq 4$, l'énergie de liaison de la molécule excitonique correspond bien à la valeur mesurée pour $EX-EX^N$. Ce n'est pas le cas pour $N \geq 5$. L'analyse des énergies de recombinaison pour $N \geq 5$ devient plus compliquée car la dissociation des polyexcitons implique des états excités.

III.3. Intensité radiative des recombinaisons polyexcitoniques

Après avoir analysé les énergies des raies caractéristiques des recombinaisons polyexcitoniques, on s'intéresse à la variation de leur intensité en fonction du courant d'excitation. Sur la figure (V.10) (a), nous avons tracé l'intensité de luminescence des polyexcitons normalisée par rapport au maximum du pic X_{TO} . On peut observer que l'intensité des recombinaisons polyexcitoniques n'augmente pas linéairement avec le courant de faisceau. Lorsque la puissance d'excitation augmente, on peut remarquer que l'émission radiative de X^{N-1} commence à saturer avant celle de X^N . Cela indique qu'il est nécessaire de saturer la population de polyexcitons X^{N-1} avant de peupler complètement celle de X^N . Au contraire, l'intensité intégrée totale évolue quasi-linéairement avec le courant sur plus de 4 décades (voir figure (V.10) (b)). L'ajustement précis de la courbe d'intensité totale donne une loi de puissance $I_{CL} \propto i^k$, avec $k=1,3$ en bon accord avec les prédictions théoriques entre $k=1,2$ pour les recombinaisons de l'exciton libre et $k=1,4$ pour l'exciton lié [Schmidt1992].

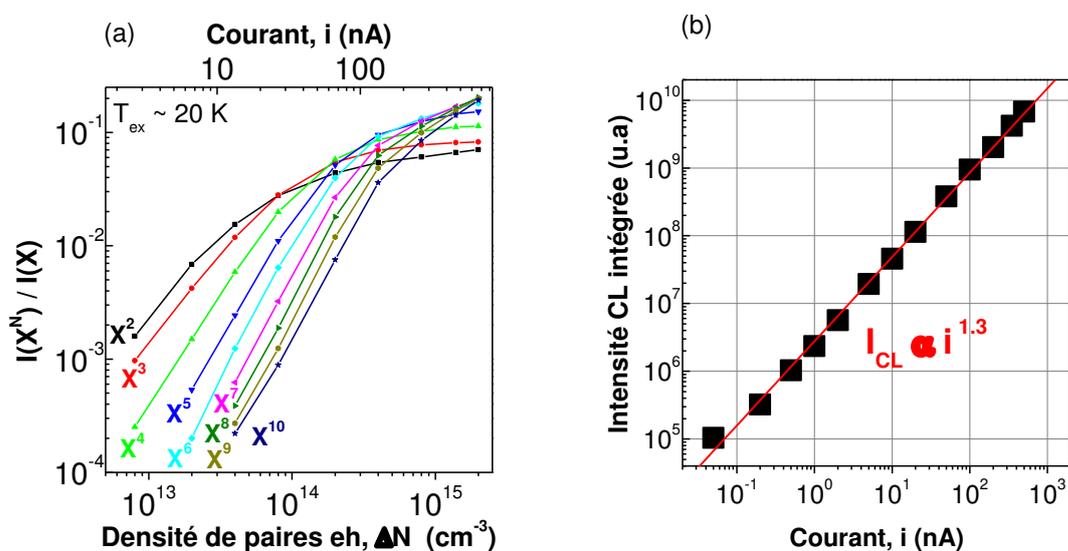


Figure (V.10) (a) Evolution des amplitudes des raies polyexcitoniques en fonction du courant. Les amplitudes sont normalisées par rapport au maximum du pic X^{TO} . (b) Evolution de l'intensité de CL totale (intégrée exciton et polyexcitons) en fonction du courant d'excitation.

La conversion du courant d'excitation en densité de paires électron-trou injectées de la figure (V.10) (a) est effectuée en se basant sur les résultats publiés en PL [Omachi2013]. Dans cette étude, l'évolution de l'intensité relative des recombinaisons polyexcitoniques a pu être établie en fonction de densité des paires électron-trou injectées ΔN . En effet, ΔN est plus facile à estimer en PL à 2 photons (génération homogène sur une profondeur $\gg L_D$) qu'en CL (génération localisée $\ll L_D$).

Nous trouvons des spectres superposables (voir figure (V.11)), par exemple, en PL avec $\Delta N = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (courbe notée n') et en CL avec un courant $i = 100 \text{ nA}$ (spectre en rouge). Comme la densité de paires électron-trou injectée est proportionnelle au courant i , nous estimons $\Delta N (\text{cm}^{-3}) = 3.10^{12} i (\text{nA})$ avec ces mesures sur le monocristal de diamant. Dans la dernière partie de ce chapitre (§IV), l'intensité relative de recombinaison des polyexcitons servira à évaluer la densité ΔN de paires électron-trou injectées dans des puits de diamant ^{12}C de différentes épaisseurs.

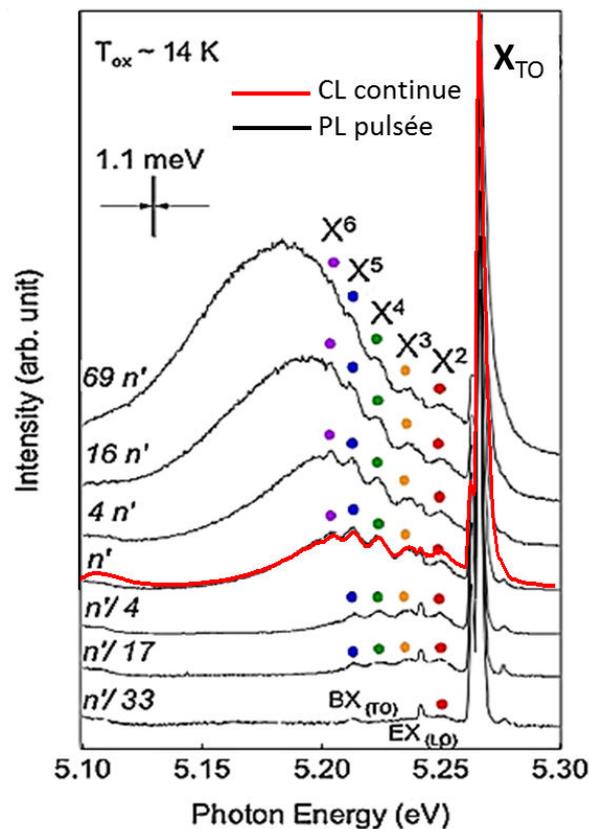


Figure (V.11) Comparaison des spectres polyexcitoniques : en rouge obtenu par excitation CL continue avec $i = 100 \text{ nA}$ superposé avec ceux obtenus en utilisant l'excitation PL pulsée [Omachi2013].

III.4. Instabilité des polyexcitons à l'approche de T_{c,X^N}

Dans ce dernier paragraphe sur le diamant massif, nous nous intéressons brièvement à l'effet de la température sur la stabilité des polyexcitons. La figure (V.12) compare les spectres obtenus à 20 K et 48 K dans les mêmes conditions d'excitation. A basse température ($T_{ex} = 20$ K), on observe la formation des polyexcitons jusqu'à X^7 . Lorsque la température augmente à $T_{ex} = 48$ K, on observe que l'intensité des recombinaisons des polyexcitons est très atténuée, au profit des gouttelettes de paires électron-trou, dont les recombinaisons EHD_{TO} dominent la partie basse énergie du spectre avec un maximum à 5.19 eV. Ces observations sont interprétées par l'instabilité des polyexcitons à l'approche de la température critique T_{c,X^N} . En effet, 48 K est une température proche de la température critique de 60 K prédite pour la stabilité des polyexcitons dans le diamant [Jiang2005]. Nos résultats expérimentaux sont donc en bon accord avec les calculs théoriques. Une perspective de ce travail pourrait être de mesurer expérimentalement T_{c,X^N} de façon plus précise.

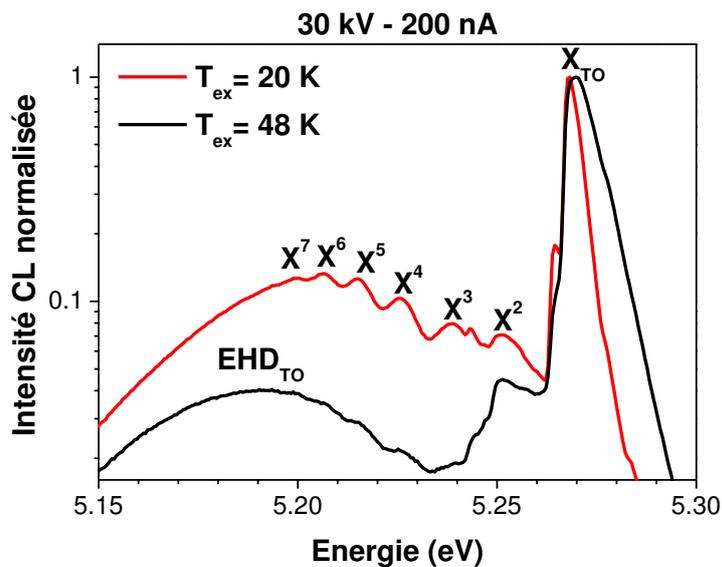


Figure (V.12) Effet de la température sur la stabilité des polyexcitons.

IV. Polyexcitons dans les puits de diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$

IV.1. Résultats

Dans cette partie, nous avons étudié des hétérostructures contenant des puits de $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de différentes largeurs w . Ces puits sont destinés à confiner spatialement les excitons de manière à accroître leur densité au cœur du puits jusqu'aux densités requises pour l'apparition des polyexcitons. L'excitation du puits est réalisée en focalisant le faisceau d'électron au centre du puits (mode spot), sur la section transverse de l'hétérostructure. Ainsi les excitons sont générés uniquement dans le puits. Le schéma de l'expérience est résumé sur la figure (V.13). Les spectres de CL normalisés à l'exciton libre sont tracés pour des puits de différentes épaisseurs dans la figure (V.14). La même puissance d'excitation P est utilisée pour comparer les puits de différentes largeurs. Dans la première expérience présentée en (V.14) (a), on excite les puits $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ avec une puissance d'excitation modérée ($P = 300 \mu\text{W}$). Pour un puits très large de $26 \mu\text{m}$, on obtient un spectre proche de celui obtenu dans le diamant massif à faible puissance d'excitation (voir figure (V.5) au paragraphe §III). Par contre, on observe que lorsque la largeur du puits diminue, les pics polyexcitoniques commencent à apparaître et croître en intensité du côté basse énergie. Dans le puits le plus fin de $1 \mu\text{m}$, on détecte les recombinaisons de polyexcitons jusqu'à X^6 . Cette expérience met en évidence que le confinement spatial imposé par les barrières ^{13}C autour du puits ^{12}C favorise l'apparition des polyexcitons.

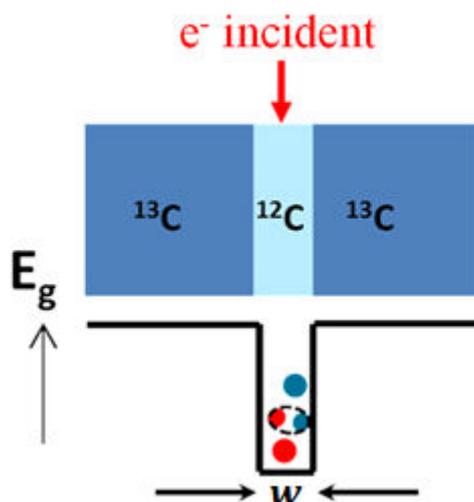


Figure (V.13) Schéma de l'expérience de confinement spatial des porteurs générés dans un puits de diamant ^{12}C inséré entre deux barrières de diamant ^{13}C . Le faisceau d'électrons est fixe (mode spot) et est focalisé au centre du puits.

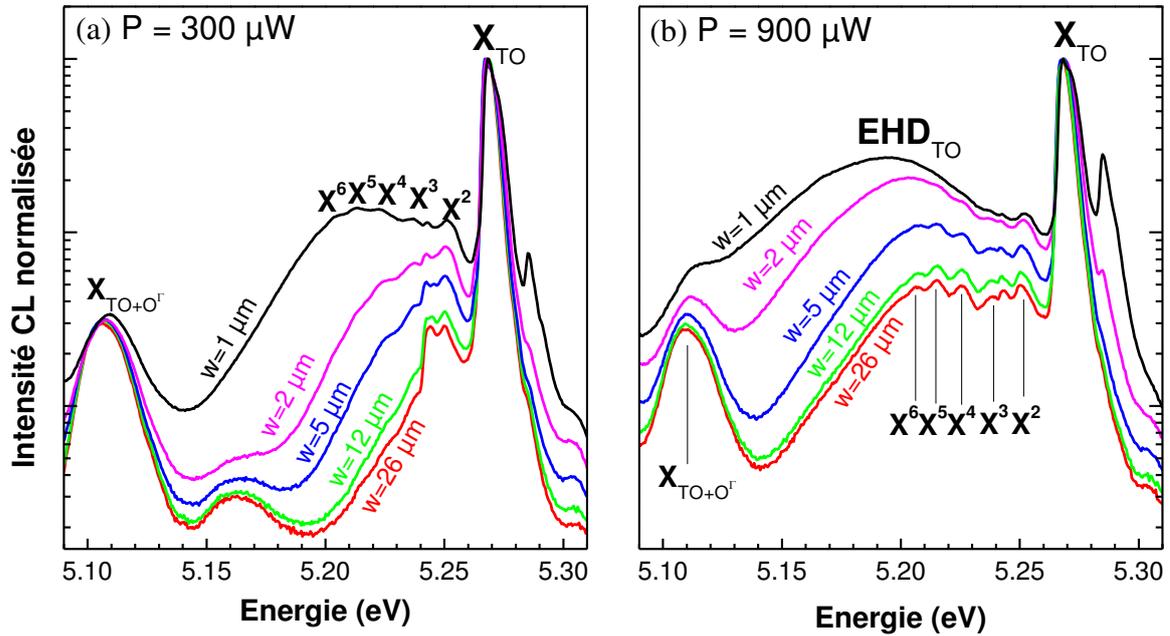


Figure (V.14) Formation des polyexcitons par confinement spatial des porteurs dans les puits $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de différentes épaisseurs : (a) $P = 300 \mu\text{W}$. (b) $P = 900 \mu\text{W}$. Les expériences sont réalisées à $T_{ex} = 20 \text{ K}$.

Répétant la même étude, mais en augmentant d'un facteur 3 la puissance d'excitation (figure (V.14) (b)), la densité d'excitation est déjà suffisante pour former les polyexcitons dans le puits le plus large de $26 \mu\text{m}$. Quand la largeur du puits diminue, on observe l'émergence de la raie large à haute énergie attribuée aux recombinaisons des gouttelettes liquides EHD_{TO} et les polyexcitons ne sont alors plus détectables. Cette dernière expérience montre que la fenêtre de densité de paires électron-trou qui permet la formation des polyexcitons est relativement étroite.

IV.2. Discussion

A partir des spectres CL des puits de diamant ^{12}C , on a relevé les intensités relatives des polyexcitons de façon à quantifier l'augmentation de densité des paires électron-trou dans le puits fin $w = 1 \mu\text{m}$, par rapport au puits le plus épais $w = 26 \mu\text{m}$. On se base pour cela sur la figure (V.10)(a) obtenue pour le diamant massif, utilisée comme courbe de calibration. En reportant ces mesures, on a pu estimer que, dans le puits fin de $1 \mu\text{m}$, la densité des porteurs a augmenté d'un facteur 12 par rapport au puits le plus épais, considéré comme massif. Cette

analyse met en évidence quantitativement l'effet du confinement classique sur la densité de porteurs injectés dans les puits.

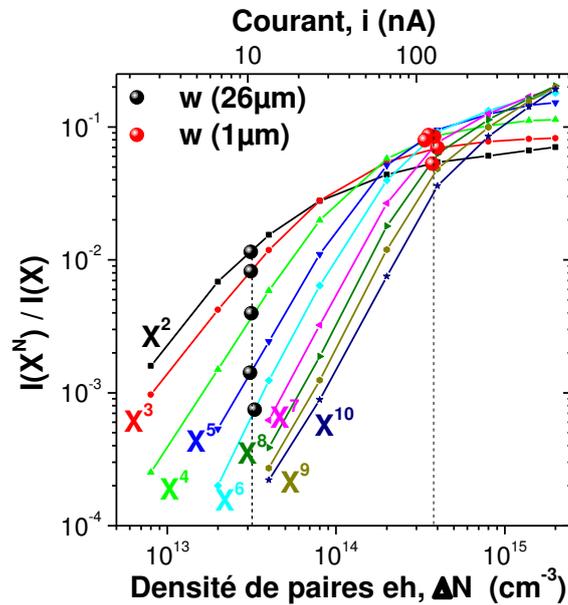


Figure (V.15) Estimation de la densité des paires électron-trou ΔN dans les puits de diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de $1\mu\text{m}$ et $26\mu\text{m}$ à partir des données sur le diamant massif de la figure (V.10) (a).

L'augmentation de la densité d'excitons dans les puits est à rapprocher de leur longueur de diffusion. Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, nous avons calculé l'augmentation de la concentration de porteurs par confinement spatial pour différentes valeurs de la longueur de diffusion. Pour cela, on a considéré un nombre d'excitons constant dans le puits et supposé une réflexion totale des excitons dans le diamant ^{12}C sur les barrières en diamant ^{13}C . Un bon accord avec l'augmentation d'un facteur 12 est trouvé pour une longueur de diffusion de l'ordre de $5\mu\text{m}$ dans le diamant ^{12}C (voir figure (V.16)). Cette valeur est cohérente avec l'ordre de grandeur trouvé lors des mesures de longueur de diffusion au chapitre 4.

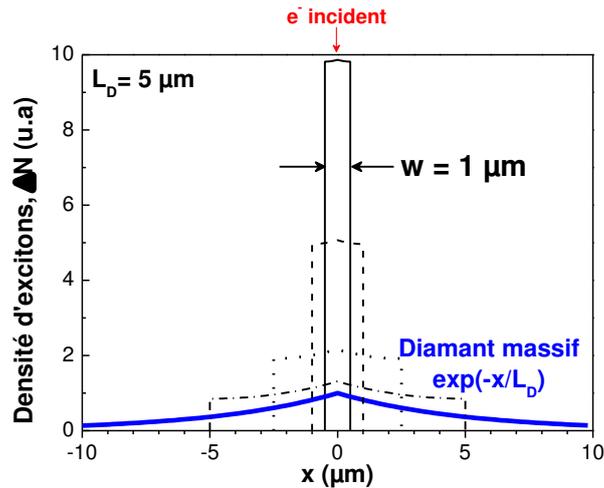


Figure (V.16) Densité d'excitons dans les puits calculée pour différentes épaisseurs 10, 5, 2 et 1 μm par rapport au cas diamant massif, en supposant une longueur de diffusion de 5 μm des excitons dans le puits.

Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons démontré la possibilité de former les complexes multi-excitoniques (polyexcitons) dans le diamant massif par CL en excitation continue. Par rapport aux travaux de l'équipe japonaise par photoluminescence impulsionnelle en 2013, nous avons pu observer des molécules excitoniques contenant jusqu'à 9 (10) excitons liés (6 pour les japonais). Cela a permis de mesurer plus finement les énergies de liaison excitonique pour les molécules contenant jusqu'à $N = 4$ excitons liés. Pour $N \geq 5$, le régime de transition radiative est discuté. Il apparaît différent car impliquant des états excités. L'analyse des énergies de liaison impliquées nécessiterait des calculs théoriques plus avancés dans ce cas. Nous avons également mis en évidence la formation des polyexcitons dans le diamant grâce au confinement spatial des excitons générés au cœur de puits de diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. L'effet d'augmentation de la densité d'excitons apparaît d'autant plus fort que l'épaisseur du puits est faible devant la longueur de diffusion. L'analyse des résultats montre une augmentation de leur densité d'un facteur 12 dans le puits de diamant ^{12}C le plus fin (1 μm) par rapport au diamant massif.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse présente spécifiquement une étude par cathodoluminescence conduisant à une mesure de la longueur de diffusion des porteurs de charge en excès dans des semiconducteurs à large bande interdite (ZnMgO et le diamant). Les mesures directes de la longueur de diffusion par cathodoluminescence (CL) ont été effectuées sur les sections transverses d'hétérostructures puits/barrière. Grâce aux émissions excitoniques issues du puits de collecte, nous avons pu mesurer la longueur de diffusion des porteurs de charge en excès dans la barrière. Pour ZnMgO à température ambiante, les charges en excès ont une double nature: excitons et porteurs libres coexistent. Pour le diamant à basse température, la diffusion est de nature excitonique.

Concernant les hétérostructures à base de ZnO, nous avons étudié la diffusion à 300 K des porteurs injectés sur la section transverse d'empilements ZnMgO(barrière)/ZnO (puits)/ZnMgO (barrière) non polaires avec 1 ou 3 puits. Nous avons mesuré une longueur de diffusion effective de 55 nm dans $\text{Zn}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}$ à 300 K sur section transverse clivée. Ce résultat est en bon accord avec les mesures obtenues dans la littérature. Ensuite, nous avons discuté l'effet des recombinaisons de surface sur ces mesures, en nous basant sur les données et les modèles de la littérature. Ils indiquent que la longueur de diffusion effective dans la barrière ZnMgO est légèrement sous-estimée (20%) par rapport à celle dans le matériau massif, loin des interfaces. L'étude du rendement radiatif des échantillons en fonction de l'énergie des électrons incidents confirme également nos mesures de diffusion.

Après l'étude du matériau massif, nous nous sommes intéressés à l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur la diffusion des porteurs de charge. Pour cela, des lames minces en biseau ont été préparées par FIB. Dans la partie épaisse de la lame, nous avons mesuré une longueur de diffusion effective de l'ordre de 44 nm, du même ordre que celle mesurée sur la section clivée. Le résultat original de cette étude est la mise en évidence d'une forte diminution de la longueur de diffusion effective (jusqu'à 8 nm) dans les parties les plus minces de la lame (30 nm). L'explication se trouve au niveau des deux surfaces érodées de la lame où les recombinaisons se produisent rapidement et de manière non radiative. Cela conduit à une réduction de la durée de vie moyenne τ , et donc de la longueur de diffusion effective $L_D = \sqrt{D\tau}$. Cette diminution de la diffusion présente un grand intérêt pour améliorer la résolution

spatiale des images CL. En effet, le facteur limitant la résolution est souvent la diffusion des porteurs injectés plutôt que la taille du faisceau incident. Nous avons mis en évidence sur nos échantillons l'intérêt des préparations en lame mince pour les images CL haute résolution.

En perspective de ce travail, il serait intéressant d'effectuer des mesures de diffusion dans le binaire ZnO, de manière à établir une comparaison avec le ternaire ZnMgO étudié ici. Pour cela, il faudra disposer d'hétérostructures 2D (multicouches) où la barrière est ZnO et où le puits de collecte est un alliage de plus petite bande interdite, ZnCdO par exemple. La croissance de ZnCdO est maîtrisée au GEMaC depuis la thèse précédente [Haneche2011]. De telles structures 2D permettraient d'évaluer la longueur de diffusion dans ZnO massif. En version 1D, réalisées le long de l'axe de croissance d'un nanofil, les hétérostructures ZnO/ZnCdO/ZnO permettraient quant à elles de préciser l'effet des recombinaisons non radiatives de surface dans ZnO et d'ouvrir la voie à l'étude de la passivation de surface de ZnO, par exemple avec une coquille axiale ZnMgO. De tels nanofils sont en cours de fabrication dans l'équipe NSP, au GEMaC.

Concernant le diamant, la diffusion excitonique a été étudiée à basse température sur des sections transverses polies de multicouches ^{13}C (barrière)/ ^{12}C (puits)/ ^{13}C (barrière). L'étude de la diffusion a d'abord été menée pour différentes profondeurs d'excitation, en variant la tension d'accélération des électrons incidents. Nous avons observé une faible variation de la longueur de diffusion effective quand les porteurs sont injectés proches ou loin de la surface transverse polie. Cela indique que l'effet des recombinaisons à la surface de la section transverse polie reste faible dans nos conditions. La valeur mesurée de $15\ \mu\text{m}$ à $23\ \text{K}$ n'apparaît sous-estimée qu'au plus de 60% par rapport à celle du diamant massif au regard des données de la littérature. Cette valeur est cohérente avec l'ordre de grandeur de $30\ \mu\text{m}$ attendu à $23\ \text{K}$. La diffusion des excitons dans le diamant a aussi été sondée en fonction de la température. On observe une décroissance de la longueur de diffusion effective jusqu'à $3,3\ \mu\text{m}$ quand la température augmente à $118\ \text{K}$. Cette décroissance pourrait être en partie expliquée par les interactions exciton-phonon acoustique.

La suite de ce travail pourrait porter sur l'influence du dopage sur la diffusion excitonique. En effet, dans le diamant, la durée de vie excitonique est attendue inversement proportionnelle à la concentration des dopants. Des hétérostructures $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ à différents dopages au bore, par exemple, permettraient de compléter cette étude.

De façon plus large, pour le diamant comme pour ZnO, il existe peu de données expérimentales sur la vitesse de recombinaison de surface. En particulier, les vitesses élevées

mesurées sur ZnO apparaissent contradictoires avec la position du niveau de stabilisation de Fermi dans ce matériau et restent donc à confirmer. Par ailleurs, les mécanismes limitant la mobilité des excitons restent encore peu connus. Les mesures simultanées de diffusion et de durée de vie par spectroscopies résolues en temps (PL ou CL) permettraient d'atteindre les mobilités excitoniques. Il serait intéressant de les comparer à celles des porteurs libres bien connues par ailleurs en mesures électriques.

L'approche proposée en Annexe A pour mesurer longueur de diffusion et vitesse de recombinaison de surface dans un cristal massif s'est avérée peu concluante pour ZnO. Pour le diamant, elle reste à tenter. En effet, les mécanismes d'excitation photo-induite et de réabsorption sont peu efficaces dans le diamant, du fait de la nature indirecte de sa bande interdite. Une étude CL en fonction de la tension pourrait permettre d'évaluer la vitesse de recombinaison de surface du diamant ^{12}C en fonction de son état de surface. La passivation par une couche mince de diamant ^{13}C pourrait être envisagée. En effet, avec une barrière d'énergie de 15 meV, les recombinaisons de surface pourraient être étudiées à basse température.

Lors des études de diffusion excitonique dans le diamant, nous avons observé la formation des polyexcitons, reportée peu de temps avant nous par une équipe japonaise en photoluminescence impulsionnelle. Nos observations reproduisent et complètent celles de l'équipe japonaise qui a observé 6 excitons liés entre eux seulement. Théoriquement, dans le diamant, un polyexciton peut être formé d'au plus 12 excitons. Nous avons observé des polyexcitons contenant jusqu'à 9(10) excitons liés entre eux dans un cristal massif de diamant. Un travail supplémentaire a été mené pour évaluer l'énergie de liaison des polyexcitons. Nous avons mesuré l'énergie de liaison jusqu'à $N=4$ excitons liés. Pour $N \geq 5$, l'analyse d'un modèle développé initialement pour le silicium a montré que l'énergie de recombinaison polyexcitonique n'est plus directement liée à l'énergie de liaison, car la transition implique des états excités. Des calculs théoriques seraient nécessaires pour interpréter les résultats pour $N \geq 5$.

Une originalité de ce travail est que nous avons réussi à former des polyexcitons par confinement spatial des excitons dans des puits de diamant ^{12}C de faibles épaisseurs. L'analyse de nos résultats montre que dans un puits de diamant $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de 1 μm d'épaisseur, la densité des paires électron-trou injectées augmente d'un facteur 12 par rapport au matériau massif. Ce résultat est en bon accord avec les longueurs de diffusion mesurées dans le diamant au cours de ce travail.

Pour aller plus loin, il est aujourd'hui envisagé d'étudier le confinement à 3D dans le diamant ^{12}C . Pour cela, les puits de diamant ^{12}C pourraient être usinés avec les procédés de la microélectronique (lithographie et gravure). Les plots micrométriques ainsi obtenus pourraient être recouverts d'une couche de diamant ^{13}C de manière à passiver les surfaces latérales. La fabrication de ces échantillons a commencé en collaboration avec A. Tallaire et V. Mille du LSPM.

De façon spécifique, il faut signaler aussi que, dans la littérature, on trouve peu de mesures fiables de la durée de vie excitonique dans le diamant à basse température. Cela provient sans doute de conditions d'injection trop fortes, qui peuvent facilement amener l'intervention de canaux de recombinaisons supplémentaires, avec l'apparition des polyexcitons et de la phase liquide électron-trou. Maintenant que les polyexcitons sont bien identifiés, de telles mesures résolues en temps pourraient être mises en œuvre.

Plus généralement, la découverte des polyexcitons dans le diamant relance un sujet qui avait été délaissé dans le silicium où leur observation exige des températures particulièrement basses, typiquement 2 K. Les études sur la physique des polyexcitons, stables jusqu'à 60 K dans le diamant, deviennent plus abordables. On peut par exemple s'interroger sur le rôle des polyexcitons dans la nucléation des gouttelettes de paires électron-trou. Le diagramme de phase des espèces (porteurs libres, excitons, polyexcitons, liquide électron-trou) en fonction de la puissance d'excitation et de la température reste aussi à établir.

Annexe A: Analyses de la cathodoluminescence de cristaux massifs

L'annexe A présente une autre démarche pour mesurer par CL la longueur de diffusion des charges en excès et la vitesse de recombinaison de surface dans un matériau massif. La méthode décrite dans [Wittry1967] consiste à analyser l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la tension d'accélération (profondeur de pénétration). Dans cette annexe, les limites de cette démarche sont mises en évidence et justifient notre choix d'utiliser des hétérostructures à puits de collecte (chapitre 3 et 4) pour mesurer la longueur de diffusion de façon directe. La réabsorption des photons est apparue comme le facteur limitant l'approche de Witry et al.

A.1. Réabsorption dans ZnO massif

La réabsorption de la lumière émise est un phénomène important à prendre en compte dans l'étude de la luminescence de ZnO, en particulier à 300 K. Dans les semiconducteurs à gap direct, l'absorption de lumière est très forte dès que l'énergie des photons dépasse l'énergie du gap. Ainsi les photons de luminescence, émis au bord de bande interdite, peuvent être absorbés et émis de nouveau. Ce phénomène est connu sous le nom de réabsorption, ou recyclage de photons. De façon générale, l'intensité de la lumière dans un matériau décroît suivant la loi de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{A.1})$$

où α est le coefficient d'absorption. L'effet de réabsorption est observable en cathodoluminescence quand on augmente la tension d'accélération des électrons (profondeur de pénétration). Les photons de luminescence émis profondément subissent un trajet plus important avant de sortir du cristal. Ils peuvent alors être réabsorbés le long du chemin parcouru. Comme le coefficient d'absorption augmente à haute énergie, l'intensité de luminescence diminue alors du côté haute énergie. Cela se traduit par un décalage vers les

basses énergies du maximum d'émission. Ce phénomène bien connu a été décrit dans ZnO [Lorenz2006]. Dans la figure (A.1) et (A.2) ce phénomène est mis en évidence dans les spectres de CL dans nos échantillons de ZnO (substrats Crystec orientés suivant le plan a $(11\bar{2}0)$ non polaire) à 300 K.

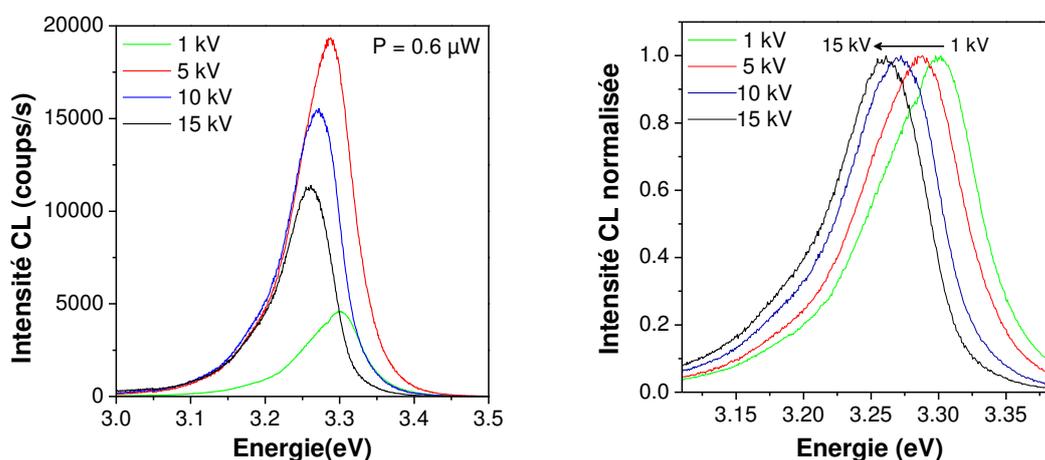


Figure (A.1) Spectres de cathodoluminescence de ZnO massif à 300 K en fonction de la tension d'accélération.

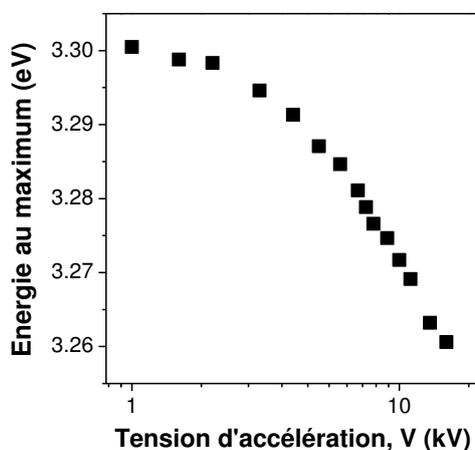


Figure (A.2) Energie au maximum du pic de luminescence de ZnO en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Le maximum des spectres CL se décalent vers les basses énergies quand la tension d'accélération des électrons augmente. En conclusion, la distorsion du spectre de CL de ZnO à 300 K par l'effet de réabsorption est mis en évidence dès que $V > 2$ kV. La réabsorption peut seulement être considérée négligeable pour une excitation surfacique obtenue à très faible tension $V \leq 2$ kV typiquement.

A.2. Excitation par la surface de ZnO massif

Dans cette partie, le faisceau d'électrons est maintenu fixe sur un échantillon massif et on varie la tension d'accélération des électrons à puissance d'excitation constante (voir figure (A.3)).

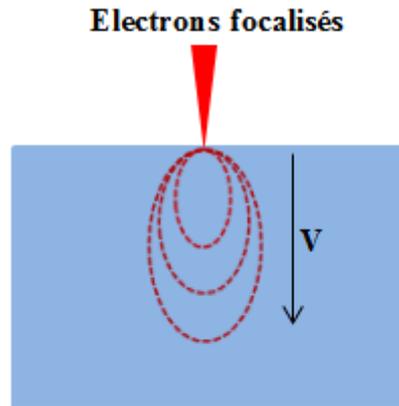


Figure (A.3) Faisceau d'électrons focalisé sur une structure de ZnO massif à différentes tensions d'accélération.

L'analyse de l'intensité de luminescence en fonction de la tension d'accélération (profondeur de pénétration) permet selon certains modèles de mesurer à la fois la longueur de diffusion et l'effet de recombinaison de surface dans le matériau massif. Wittry et al montrent que l'intensité de CL décroît lorsque la génération est produite à faible profondeur à cause des recombinaisons de surface [Wittry1967]. Dans l'hypothèse d'une absence de réabsorption, l'intensité radiative I s'écrit en fonction de la profondeur de pénétration des électrons $R(V)$:

$$I = \epsilon \left\{ 1 - \frac{S}{S+1} \left[\left(1 + \frac{R}{L_D} \right) \left(1 + \frac{h}{h+1} \left(\frac{R}{L_D} \right) \right) \right]^{-1} \right\} \quad (\text{A.2})$$

avec ϵ l'efficacité radiative, S la vitesse de recombinaison de surface réduite ($S = v_s \tau / L_D$), $h = 1,2 A / Z^2$ un paramètre sans unité qui prend en compte la variation de pénétration des électrons avec le numéro atomique Z et la masse atomique A .

Dans la figure (A.4) l'équation de Wittry et al. [Wittry1967] est tracée dans GaAs pour différentes valeur de S selon l'équation (A.2). Elle reproduit la Figure 1 de l'article de Wittry.

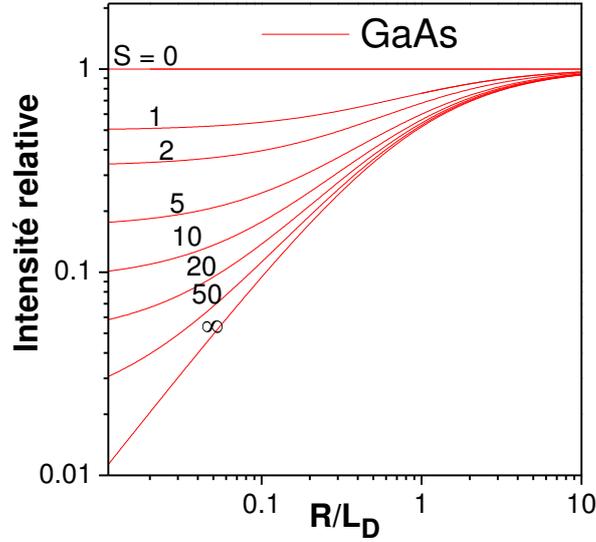


Figure (A.4) Intensité de CL de GaAs en fonction de la profondeur de pénétration réduite R/L_D et de la vitesse de recombinaison de surface réduite S selon la référence [Wittry1967].

Les résultats des mesures CL en fonction de la tension dans ZnO massif à 300 K sont présentés en figure (A.5). Comme attendu, à basse tension l'intensité de CL diminue à cause des recombinaisons non radiatives en surface. Par contre, à haute tension, l'intensité I de CL diminue à cause du fort effet de réabsorption mis en évidence précédemment. Pour tenter d'exploiter le modèle de Wittry, nous avons ajusté les courbes Monte-Carlo obtenues pour ZnO (voir chapitre II, figure (II.4) de façon à tirer la relation $R = f(V)$:

$$R_{ZnO}(\mu m) = 0,0209 V^{1,55} \quad (A.3)$$

Ainsi nous avons obtenu la dépendance $I(V)$ théorique en fonction des deux paramètres L_D et S . Pour tenir compte de la réabsorption en fonction de la profondeur, on a utilisé la loi de Beer-Lambert (A.2) en supposant que la trajectoire moyenne z des photons à l'intérieur du matériau massif vers la surface est décrite par la profondeur des électrons au maximum d'énergie déposée:

$$z = R_{Emax} = 2,53 V^{1,68} \quad (A.3)$$

L'ajustement théorique des données expérimentales nous a permis d'extraire les 3 paramètres corrélés entre eux (L_D , S et α). Le meilleur ajustement est obtenu pour $S = 15$, $L_D = 107$ nm et $\alpha = 2,6 \cdot 10^5$ cm⁻¹.

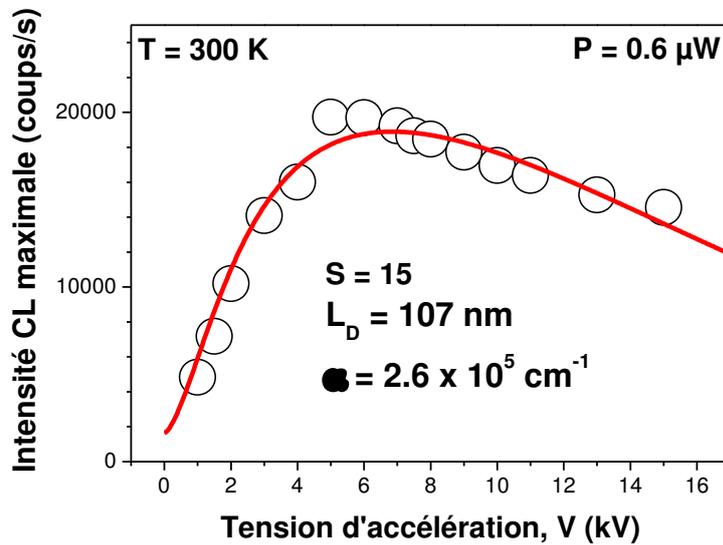


Figure (A.5) Intensité de CL d'un échantillon de ZnO massif en fonction de la tension d'accélération à 300 K, à puissance d'excitation constante. La courbe en rouge représente l'ajustement des données expérimentales (détails dans le texte).

Par rapport à l'alliage ternaire ZnMgO étudié au chapitre 3, il est attendu de trouver une longueur de diffusion plus élevée dans le binaire ZnO. De même, il n'est pas étonnant de trouver une vitesse de recombinaison réduite S plus importante, car la durée de vie dans ZnO est sans doute plus élevée. L'ordre de grandeur du coefficient de réabsorption obtenu est cohérent avec les valeurs de la littérature [Mollwo1943].

Cependant l'analyse de la CL en fonction de la tension dans cristal massif ne permet pas de remonter directement à la longueur de diffusion. Vitesse de recombinaison de surface, longueur de diffusion, et coefficient de réabsorption sont 3 paramètres d'ajustement des courbes expérimentales, fortement corrélés entre eux. C'est pourquoi nous avons préféré la mesure directe, par la méthode du puits de collecte radiatif au chapitre 3 pour ZnO et au chapitre 4 pour le diamant.

Annexe B: Etude à basse température des hétérostructures à base de ZnO

Dans cette partie, nous présentons une étude à basse température de la section transverse clivée de l'hétérostructure contenant 1 PQ (MS635). Nous mettons en évidence le phénomène de localisation des excitons dans les fluctuations de potentiel du puits quantique ZnO et de la barrière ZnMgO. La localisation des excitons dans la barrière ZnMgO a pour effet de limiter la diffusion excitonique. A basse température, nous mettons également en évidence le phénomène d'excitation indirecte du puits de collecte par absorption de la luminescence des barrières. Cette étude a motivé notre choix d'étudier la diffusion des porteurs de charges en excès dans les barrières ZnMgO à 300 K.

Dans les alliages ternaires, la fluctuation statistique ou les inhomogénéités de composition (la concentration de magnésium dans ZnMgO dans notre cas) peut induire une fluctuation de potentiel et localiser les excitons à basse température [Haneche2011] (voir figure (B.1)).

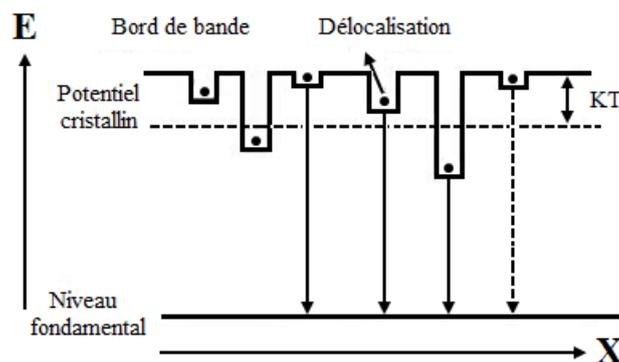


Figure (B.1) Illustration à une dimension de la localisation dans les variations spatiales de potentiel.

On peut également observer la localisation des excitons dans des puits quantiques. La fluctuation d'épaisseur du PQ due aux conditions de croissance ou à la rugosité de surface peut conduire à la variation des niveaux d'énergie de confinement dans les puits quantiques et à la localisation des excitons.

Les spectres CL de l'échantillon MS635 à simple puits quantique ont été mesurés en fonction de la température de 10 à 300 K au cours de balayages linéaires (voir figure (B.2)). Dans la figure (B.3), les spectres enregistrés à une profondeur $d = 70$ nm de la surface de croissance ont été extraits.

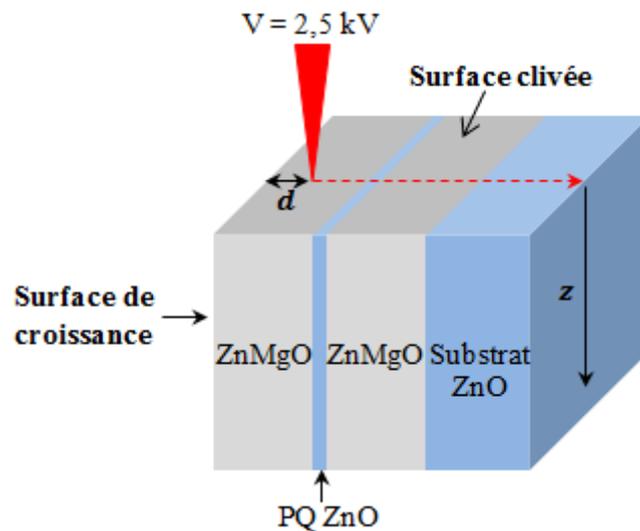
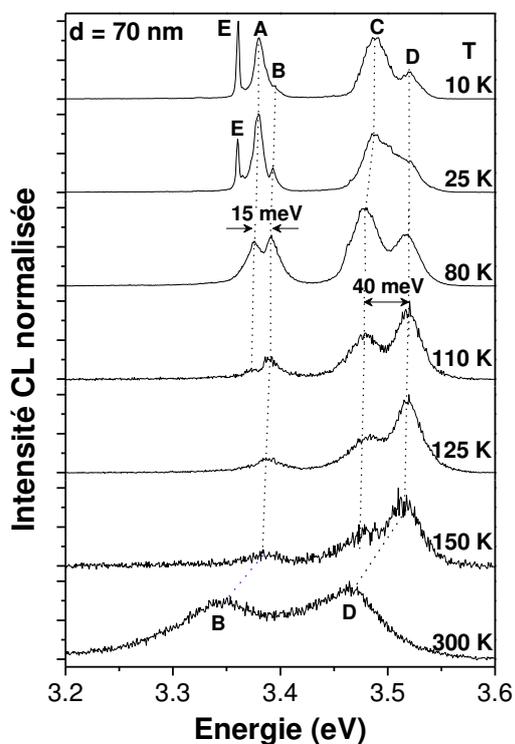


Figure (B.2) Faisceau d'électrons focalisés sur la section transverse clivée à une profondeur $d = 70$ nm de la surface de croissance de l'échantillon MS635.



- A: excitons localisés dans le PQ ZnO
- B: excitons délocalisés dans le PQ ZnO
- C: excitons localisés dans ZnMgO
- D: excitons délocalisés dans ZnMgO
- E: excitons dans le substrat ZnO

Figure (B.3) Spectres de CL de l'échantillon MS635 observé en section transverse de 10 K à 300 K. Pour chaque température, l'excitation est située dans la barrière ZnMgO à $d = 70$ nm de la surface de croissance avec une tension de 2,5 kV (voir schéma B.2).

On observe l'évolution de l'énergie des différents pics A, B, C, D et E en fonction de la température, avec un élargissement des raies. Pour le puits quantique ZnO, on observe deux pics A et B associés respectivement aux états localisés à basse température et délocalisés à haute température. Cet effet est probablement dû à la fluctuation des épaisseurs du puits quantique qui se traduit par différents niveaux de confinement. Le pic A est dominant à basse température, alors que le pic B est dominant à partir de 80 K. Notons que la largeur de raie de 7 meV du pic A à 10 K indique une bonne qualité du puits quantique. Dans la barrière ZnMgO, on observe le même phénomène avec les pics C et D. Le pic d'exciton délocalisé domine à partir de 110 K. Des résultats identiques avaient été obtenus par l'étude de photoluminescence du même échantillon par N. Haneche durant sa thèse [Haneche2011].

A basse température, en raison de la forte localisation des excitons dans ZnMgO, une très faible diffusion des excitons est attendue.

Revenons maintenant sur le pic E observé à 10 et 25 K et attribué à la recombinaison excitonique caractéristique du substrat ZnO. Dans notre expérience de CL, la zone où sont générés les porteurs est connue précisément contrairement à la photoluminescence. Seule la barrière supérieure, proche de la surface est excitée.

La question suivante se pose: quelle est l'origine de la luminescence issue du substrat ZnO qui apparaît alors que l'excitation électronique est très loin de ce dernier ?

D'abord, il est exclu que les excitons générés dans la barrière ZnMgO puissent diffuser jusqu'au substrat. La présence du puits quantique entre la zone de génération et le substrat ZnO piège efficacement les porteurs de charge qui diffuseraient dans la barrière. Cependant l'excitation du substrat ZnO peut également être photo-induite. La luminescence émise par la barrière ZnMgO et celle du PQ ZnO sont toutes deux à plus haute énergie que ZnO massif. Elles peuvent donc être absorbées dans le substrat ZnO qui émettrait sa propre photoluminescence. Cette hypothèse est confirmée par le balayage linéaire de la figure (B.4) (b) réalisé à $T = 10$ K: La courbe d'intensité de luminescence du substrat ZnO (la courbe en noir) suit celle de l'intensité PQ + barrière (la courbe en bleu). Lors de l'excitation par faisceau d'électrons de la barrière supérieure ZnMgO, la luminescence du substrat ZnO apparaît donc de nature photo-induite. Nous concluons donc que le processus d'excitation indirecte (photo-induite) est très efficace à basse température, sans doute à cause de l'augmentation des rendements de luminescence à basse température.

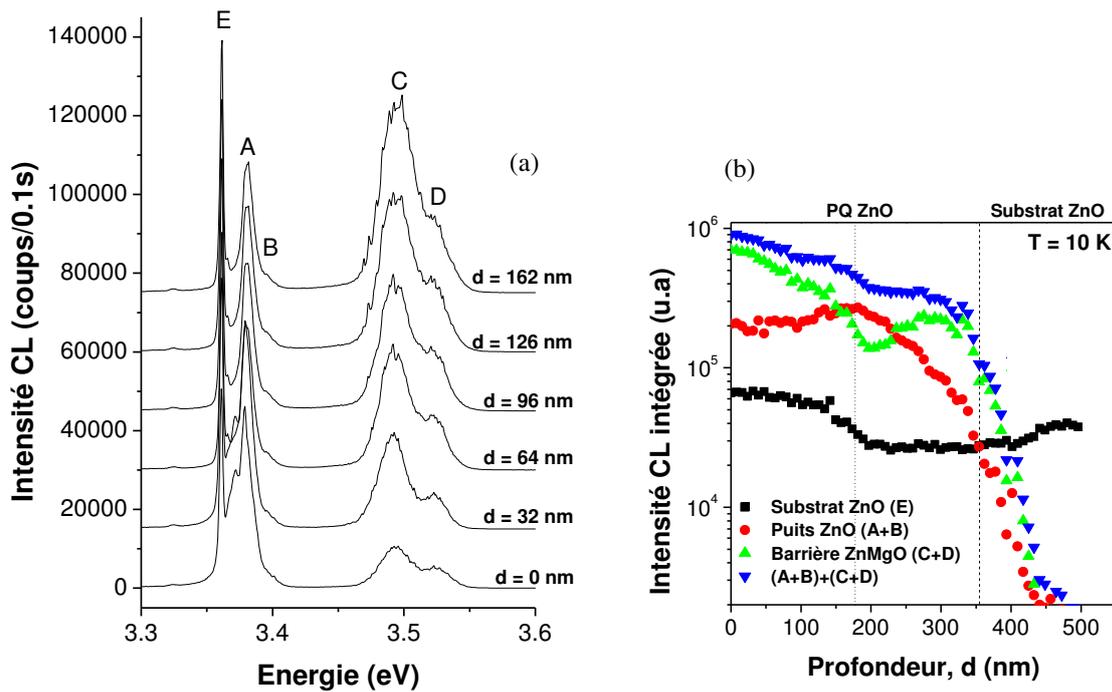


Figure (B.4) (a) Spectres CL à différentes profondeurs d de la surface ($T = 10$ K, $V = 2.5$ kV). (b) Intensités intégrées du puits quantique ZnO, du substrat ZnO, des barrières ZnMgO et somme des intensités du PQ et de la barrière au cours du balayage linéaire.

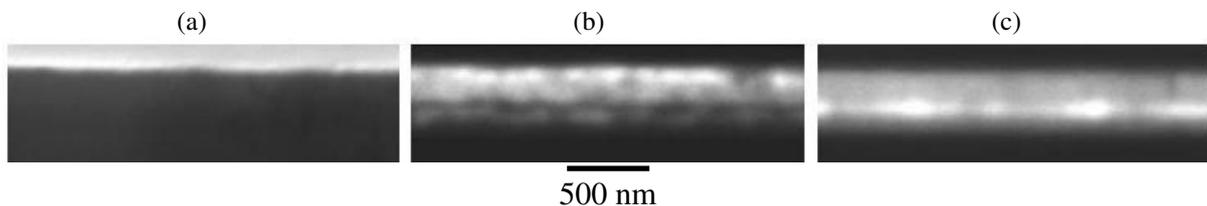


Figure (B.5) (a) Image en électrons secondaires, (b, c) Images CL réalisées à $T = 10$ K sur la section transverse de l'hétérostructure à simple PQ (MS635) filtrées à: (b) l'énergie de luminescence de la barrière ZnMgO (3,492 eV) et (c) du PQ ZnO (3,396 eV).

Dans la suite, on discute de l'excitation des puits quantiques ZnO, utilisés dans la méthode du puits de collecte pour l'étude de la diffusion dans ZnMgO au chapitre 3. La figure (B.4) (a) présente les balayages linéaires obtenus à 10 K sur l'échantillon MS635. On s'attend à une diffusion excitonique faible à cause de la localisation, donc à une augmentation rapide de l'intensité du puits quantique lorsque le faisceau s'en approche. Ce n'est pourtant pas ce qu'on observe. Un croisement mou est détecté entre l'intensité intégrée du puits et celle de la barrière.

L'hypothèse émise dans ce travail est que l'excitation du PQ est aussi obtenue par l'absorption des photons émis par la barrière ZnMgO. L'intensité lumineuse absorbée par un puits d'épaisseur 3 nm selon l'équation (A.1) est de l'ordre 3% pour un coefficient d'absorption typique $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$. En conséquence, il est réaliste que les photons émis par la barrière supérieure puissent atteindre et exciter le substrat, mais également le puits quantique.

Les images CL de la barrière ZnMgO et du puits ZnO enregistrées à basse température vont dans le sens de cette interprétation. Dans la figure (B.5) (a), l'image en électrons secondaires montre que la surface clivée est bien plane. L'image CL de la barrière filtrée à 355 nm met en évidence des fluctuations spatiales de la luminescence à l'échelle de la dizaine de nanomètres, probablement dues à des fluctuations de composition d'alliage. Dans l'image (b), la CL du PQ à 365 nm est maximum lorsque le puits est excité directement. Par contre, on remarque que pour une excitation dans les barrières, la luminescence du puits quantique est à peu près homogène, ce qui est compatible avec le mécanisme d'excitation photo-induite proposé.

En conclusion, à basse température nous avons mis en évidence:

- 1/ la localisation des excitons dans la barrière ZnMgO
- 2/ l'excitation indirecte du substrat et du puits quantique ZnO par absorption de la luminescence de ZnMgO.

Vu la complexité des mécanismes d'excitation directe (par diffusion) et indirecte (photo-induit) et vu que ces derniers sont peut-être dominants à basse température, l'étude de diffusion par CL a été menée à température ambiante dans le chapitre 3. L'efficacité de luminescence de la barrière étant beaucoup plus faible, on pourra supposer que la diffusion des porteurs injectés est le mécanisme dominant d'excitation du puits à 300 K.

Publications et conférences issues de ce travail

Articles publiés

-High quality thick CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates

A. Tallaire, J. Achard, A. Boussadi, O. Brinza, A. Gicquel, I. N. Kupriyanov, Y. N. Palyanov, G. Sakr and J. Barjon, *Diamond and Related Materials*, 41 (2014) 34.

-Substitutional phosphorus incorporation in nanocrystalline CVD diamond thin films

W. Janssen, S. Turner, G. Sakr, F. Jomard, J. Barjon, G. Degutis, Y.-G. Lu, J. D'Haen, A. Hardy, M. V. Bael, J. Verbeeck, G. V. Tendeloo and K. Haenen, *physica status solidi (RRL)*, 8 (2014) 705.

Articles en cours de rédaction

-Surface effects on carrier diffusion in ZnO/ZnMgO heterostructures investigated by cathodoluminescence at the nanometer scale.

G. Sakr, C. Sartel, V. Sallet, A. Lusson, G. Patriarche, P. Galtier, J. Barjon.

-Exciton diffusion in ¹³C diamond probed by the excitonic recombinations in a ¹²C diamond well.

G. Sakr, F. Jomard, A. Tallaire, J. Achard, J. Barjon.

-¹³C/¹²C/¹³C wells to enhance the formation of polyexcitons and electron-hole droplets in diamond.

G. Sakr, F. Jomard, A. Tallaire, J. Achard, J. Barjon.

Conférences nationales

Journée des doctorants UVSQ, 17 Avril 2012, Versailles (poster).

-Etude du puits quantique de ZnO/Zn_xMg_{1-x}O - plan a par cathodoluminescence.

G. Sakr, A. Lusson, C. Sartel, V. Sallet, P. Galtier, J. Barjon.

4^{ème} colloque national ZnO, 24-25 juin 2013, Institut Galilée, Villetaneuse (oral).

-Diffusion excitonique dans des hétérostructures ZnO/ZnMgO non polaires étudiées par cathodoluminescence.

G. Sakr, C. Sartel, V. Sallet, A. Lusson, G. Patriarche, P. Galtier, J. Barjon.

Conférences internationales

Diamond Workshop 2013 SBDD XVIII, 27 Février-1 Mars 2013, cultuurcentrum Hasselt, Belgique (poster).

-Exciton diffusion in ^{13}C diamond probed by the excitonic recombinations in a ^{12}C diamond well.

G. Sakr, F. Jomard, A. Tallaire, J. Achard J. Barjon.

Diamond and Carbon Materials, 2-5 septembre 2013, Riva Del Garda, Italy (oral).

-Exciton diffusion in ^{13}C diamond probed by the excitonic recombinations in a ^{12}C diamond well.

G. Sakr, F. Jomard, A. Tallaire, J. Achard, J. Barjon.

Diamond Workshop 2014 SBDD XIX, 19-21 Février 2014, cultuurcentrum Hasselt, Belgique (oral).

- $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ wells to enhance the formation of polyexcitons and electron-hole droplets in diamond.

G. Sakr, F. Jomard, A. Tallaire, J. Achard, J. Barjon.

Références

A

[Achard2007] Achard, J., F. Silva, A. Tallaire, X. Bonnin, G. Lombardi, K. Hassouni and A. Gicquel, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 6175.

[Akimoto2014] Akimoto, I., Y. Handa, K. Fukai and N. Naka, *App. Phys. Lett.*, 105 (2014) 032102.

B

[Baek2005] Baek, D., S. Rouvimov, B. Kim, T.-C. Jo and D. K. Schroder, *App. Phys. Lett.*, 86 (2005) 112110.

[Barjon2012] Barjon, J., F. Jomard, A. Tallaire, J. Achard and F. Silva, *App. Phys. Lett.*, 100 (2012) 122107.

[Barjon2014] Barjon, J., F. Jomard and S. Morata, *Phys. Rev. B*, 89 (2014) 045201.

[Brinkman1973] Brinkman, W. F. and T. M. Rice (1973), *Phys. Rev. B*, 7 (1973) 1508.

C

[Cardona2005] Cardona, M. and M. L. W. Thewalt, *Rev. Mod. Phys.*, 77 (2005) 1173.

[Casey1977] Casey, H. C. and E. Buehler, *App. Phys. Lett.*, 30 (1977) 247.

[Chauveau2008] Chauveau, J.-M., M. Lügt, P. Venneguès, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain and B. Vinter, *Semiconductor Science and Technology*, 23 (2008) 035005.

[Chelikowsky1984] Chelikowsky, J. R. and S.G.Louie, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 3470.

[Coe2000] Coe, S. E. and R. S. Sussmann, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 1726.

[Collins1990] Collins, A. T., S. C. Lawson, G. Davies and H. Kanda, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 891.

D

[Davidson1977] Davidson, S. M., *J. Microsc.*, 110 (1977) 177.

[Davidson1980] Davidson, S. M. and C. A. Dimitriadis, *J. Microsc.*, 118 (1980) 275.

[Dean1965] Dean, P. J., E. C. Lightowlers and D. R. Wight, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A352.

[de Meerschman1992] de Meerschman, C., B. Sieber, J.-L. Farvacque and Y. Druelle, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 3 (1992)483.

[Demichel2010] Demichel, O. M. Heiss, J. Bleuse, H. Mariette and A. Fontcuberta, *App. Phys. Lett.*, 97 (2010) 201907.

[Detert2014] Detert, D. M., K. B. Tom, C. Battaglia, J. D. Denlinger, S. H. N. Lim, A. Javey, A. Anders, O. D. Dubon, K. M. Yu and W. Walukiewicz, *J. App. Phys.*, 115 (2014) 233708.

[Donolato1994] Donolato, C., *physica status solidi (a)*,. 141 (1994) K131.

[Donolato1982] Donolato, C., *Solid-State Electronics*, 25 (1982) 1077.

[Drouin2007] Drouin, D., A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez and R. Gauvin, *Scanning*, 29 (2007) 92.

E

[Everhart1971] Everhart, T. E. and P. H. Hoff, *J. App. Phys.*, 42 (1971) 5837.

G

[Gargas2011] Gargas, D. J., H. Gao, H. Wang and P. Yang, *Nano Lett.*, 11 (2011) 3792.

[Giustino2010] Giustino, F., S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 105 (2010) 265501.

[Goss2002] Goss, J. P., R. Jones, M. I. Heggie, C. P. Ewels, P. R. Briddon and S. Öberg, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 115207.

[Gourley1982] Gourley, P. L. and J. P. Wolfe, *Phys. Rev. B*, 25 (1982) 6338.

[Gustafsson2010] Gustafsson, A., J. Bolinsson, N. Sköld and L. Samuelson, *App. Phys. Lett.*, 97 (2010) 072114.

H

[Haneche2011] Haneche, N., *Etudes optiques de ZnO et des solutions solides $Zn_{(1-x)}Mg_xO$ et $Zn_{(1-x)}Cd_xO$; conception de nanostructures et dopage de type p*, Thèse de doctorat, Université de Versailles St Quentin en Yvelines (2011).

[Haynes1966] Haynes, J. R., *Phys. Rev. Lett.*, 17(1966) 860.

[Hoffman2004] Hoffman, R. L., *J. App. Phys.*, 95 (2004) 5813.

[Hümmer1973] Hümmer, K., *Physica Status Solidi (b)*, 56 (1973) 249.

[Hwang2011] Hwang, J.-S., F. Donatini, J. Pernot, R. Thierry, P. Ferret and L. S. Dang, *Nanotechnology*, 22 (2011) 475704.

J

[Janotti2009] Janotti, A. and Chris G Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, 72 (2009) 126501.

[Jeffries1983] Jeffries, C. D., and L.V. Keldysh (Editors), *Electron-Hole Droplets in Semiconductors*, (1983), (North-Holland, Amsterdam).

[Jiang2005] Jiang, J. H., M. W. Wu, M. Nagai and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 035215.

K

[Kanaya1972] Kanaya, K. and S. Okayama, *J. Phys. D: App. Phys.*, 5 (1972) 43.

[Kittel1986] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 6th Ed., New York:John Wiley, 1986, p. 185..

[Klein1968] Klein, C. A., *J. App. Phys.*, 39 (1968) 2029.

[Klingshirn2010] Klingshirn, C.F., B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffman, J. Geurts, *Zinc oxide, From fundamental properties towards novel applications*, Springer, (2010).

[Koida2003] Koida, T., S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, T. Sota, Y. Segawa and H. Koinuma, *App. Phys. Lett.*, 82 (2003) 532.

[Kozák2012] Kozák, M., F. e. Trojánek and P. Malý, *Optics Letters*, 37 (2012) 2049.

[Kozák2013] Kozák, M., F. e. Trojánek and P. Malý, *Phys. Status Solidi A*, 210 (2013) 2008.

L

- [Labrie1985] Labrie, D. and T. Timusk, *Solid State Communications*, 53 (1985) 327.
- [Lannoo1987] Lannoo, M., *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, 22 (1987) 789.
- [Lampert1958] Lampert, M. A., *Phys. Rev. Lett.*, 1 (1958) 450
- [Landau1969] Landau, L. D. and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics of Course of Theoretical Physics*, Vol.5 (Pergamon, New York, 1969), Chap. VIII and X.
- [Langer1995] Langer, J. M. and W. Walukiewicz, *Surface recombination in semiconductors*, (1995).
- [Lide1992] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York (1992).
- [Lipari1971] Lipari, N. O. and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B*, 3 (1971) 2497.
- [Look2001] Look, D. C., *Materials Science and Engineering: B*, 80 (2001) 383.
- [Lorenz2006] Lorenz, M., R. Johne, T. Nobis, H. Hochmuth, J. Lenzner, M. Grundmann, H. P. D. Schenk, S. I. Borenstain, A. Schön, C. Bekeny, T. Voss and J. Gutowski, *App. Phys. Lett.*, 89 (2006) 243510.

M

- [Mathieu2009] Mathieu, H., «chapitre1: notions fondamentales de la physique des semiconducteurs», Fanet, H, *physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, (2009), 6^{ème} édition, pp. 83-96.
- [Mollwo1943] Mollwo, E. *Reichsber. der Physik*, 1 (1943) 1.
- [Moskalenko1958] S. A. Moskalenko, *Opt. Spektrosk*, 5 (1958) 147.

N

- [Naka2013] Naka, N., K. Fukai, Y. Handa and I. Akimoto, *Phys. Rev. B*, 88 (2013) 035205.
- [Nemanich2014] Nemanich, R. J., J. A. Carlisle, A. Hirata and K. Haenen, *MRS Bulletin*, 39 (2014) 490.
- [Noltemeyer2012] Noltemeyer, M., F. Bertram, T. Hempel, B. Bastek, A. Polyakov, J. Christen, M. Brandt, M. Lorenz and M. Grundmann, *Journal of Materials Research*, 27 (2012) 2225.

O

- [Omachi2013] Omachi, J., T. Suzuki, K. Kato, N. Naka, K. Yoshioka and M. Kuwata-Gonokami., *Phys. Rev. Lett.*, 111 (2013) 026402.

P

- [Pankove1971] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications (NewYork) (1971).
- [Pauc2004] Pauc, N., *Condensation d'excitons dans les nanostructures de silicium*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, (2004).
- [Philibert1985] Philibert, J., *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Volume 1, Les éditions de physique, (1985).
- [Plekhanov2003] Plekhanov, V. G. and N. V. Plekhanov, *Physics Letters A*, 313 (2003) 231.

R

- [Ramdas2005] Ramdas, A. K., S. Rodriguez, S. Tsoi and E. E. Haller, *Solid State Commun.*, 133 (2005)709.
- [Rauch1962] Rauch, C. J. (1962) in A. C. Stickland (cd) *Proc. Int. Semiconductors, Exeter*, The Institute of Physics and the Physical Society, London, UK, pp 276-280.
- [Rogachev2001] Rogachev, A. A., *Progress in Quantum Electronics*, 25 (2001) 141.
- [Rosenwaks1990] Rosenwaks, Y., L. Burstein, Y. Shapira and D. Huppert, *App. Phys. Lett.*, 57 (1990) 458.
- [Ruf1998] Ruf, T., M. Cardona, H. Sternschulte, S. Wahl, K. Thonke, R. Sauer, P. Pavone and T. R. Anthony, *Solid State Commun.*, 105 (1998) 311.

S

- [Saha1921] Saha, M. N. (1921) *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 99 (697) 135.
- [Sauer2004] Sauer, R., N. Teofilov and K. Thonke, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 691.
- [Ščajev2013] Ščajev, P., V. Gudelis, A. Tallaire, J. Barjon and K. Jarašiūnas, *Physica Status Solidi (a)*, 210 (2013) 2016.
- [Schmidt1992] Schmidt, T., K. Lischka and W. Zulehner, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 8989.
- [Sharma1999] Sharma, A. K., J. Narayan, J. F. Muth, C. W. Teng, C. Jin, A. Kvit, R. M. Kolbas and O. W. Holland, *App. Phys. Lett.*, 75 (1999) 3327.
- [Shimano2002] Shimano, R., M. Nagai, K. Horiuchi and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 057404.
- [Singh1993] Singh, J., *Physics of semiconductors and their heterostructures*, McGraw-Hill, Inc. (1993).
- [Sieber1990] Sieber, B., *Microscope électronique à balayage*, supports de cours de la formation CNRS donnée à Meudon-Bellevue, chapitre VIII, (1990).
- [Sieber2012] Sieber, B., *Techniques de l'ingénieur*, p. 3792-3 (2012).
- [Smith1986] Smith, L. M. and J. P. Wolfe, *Phys. Rev. Lett.*, 57 (1986) 2314.
- [Soci2007] Soci, C., A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo and D. Wang, *Nano Lett.*, 7 (2007) 1003.
- [Spinicelli2009] Spinicelli, P., S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret and J. P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 136801.
- [Srikant1998] Srikant, V. and D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [Steele1987] Steele, A. G., W. G. McMullan and M. L. W. Thewalt, *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987) 2899.

T

- [Takiyama1996] Takiyama, K., M. I. Abd-Elrahman, T. Fujita and T. Oda, *Solid State Communications*, 99 (1996) 793.
- [Tallaire2011] Tallaire, A., J. Barjon, O. Brinza, J. Achard, F. Silva, V. Mille, R. Issaoui, A. Tardieu and A. Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 875.

- [Teke2004] Teke, A., Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause and H. O. Everitt, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 195207.
- [Thewalt1996] Thewalt, M. L. W., V.A. Karasyuk, D.A. Harrison & D.A. Huber, *Proceedings 23rd ICPS Berlin* (1996) 341.
- [Thomas1960] Thomas, D. G., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15 (1960) 86.
- [Thonke2000] Thonke, K., R. Schliesing, N. Teofilov, H. Zacharias, R. Sauer, A. M. Zaitsev, H. Kanda and T. R. Anthony, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 428
- [Toth1998] Toth, M. and M. R. Phillips, *Scanning*, 20 (1998) 425.

V

- [Van de Walle2006] Van de Walle, C. G., *Physica B: Condensed Matter*, 1 (2006) 376.
- [Van Roosbroeck1955] Van Roosbroeck, W., *J. App. Phys.*, 26 (1955) 380.

W

- [Wang1972] Shy-Yih Wang, J. and C. Kittel, *Phys. Lett. A*, 42 (1972) 189.
- [Watanabe2013] Watanabe, H., T. Koretsune, S. Nakashima, S. Saito and S. Shikata., *Phys. Rev. B*, 88 (2013) 205420.
- [Weiher1972] Weiher, R. L. and W. C. Tait, *Phys. Rev B*, 5 (1972) 623.
- [Wittry1967] Wittry, D. B. and D. F. Kyser, *J. App. Phys.*, 38 (1967) 375.

Y

- [Yacobi1986] Yacobi, B. G. and D. B. Holt, *J. App. Phys.*, 59 (1986) R1.
- [Yano2007] Yano, M., K. Hashimoto, K. Fujimoto, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, Y. Uetsuji, T. Ohnishi and K. Inaba, *Journal of Crystal Growth*, 301–302 (2007) 353.
- [Yoder1994] Yoder, M. N., Spear, K.E. and Dismukes, J. P., Ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., (1994).
- [Yoo2008] Yoo, J., G.-C. Yi and L. S. Dang, *Small*, 4 (2008) 467.
- [Yuan1989] Yuan, J., S. D. Berger and L. M. Brown, *J. Phys.: Condensed Matter*, 1 (1989) 3253.

Z

- [Zhao2008] Zhao, Q. X., L. L. Yang, M. Willander, B. E. Sernelius and P. O. Holtz, *J. App. Phys.*, 104 (2008) 073526.
- [Zippel2009] Zippel, J., J. Lenzner, G. Benndorf, M. Lange, H. Hochmuth, M. Lorenz and M. Grundmann, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 27 (2009) 1735.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la diffusion des porteurs de charge en excès dans deux semiconducteurs à large bande interdite: l'alliage ZnMgO et le diamant. Il est basé sur l'étude d'hétérostructures ZnMgO/ZnO/ZnMgO et $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ à puits de collecte ZnO ou ^{12}C . La section transverse de ces hétérostructures a été étudiée par spectroscopie de cathodoluminescence (CL) avec une résolution à l'échelle nanométrique en excitation. L'évolution de l'intensité de l'émission issue du puits en ZnO ou ^{12}C en fonction de la distance entre l'impact de l'excitation et le puits a permis de mesurer directement les longueurs de diffusion effectives L_D dans ZnMgO et le diamant.

Dans ZnMgO, la valeur de 55 nm à 300 K, mesurée sur section transverse clivée, est proche de celle du matériau massif. Elle correspond à une diffusion mixte excitons/porteurs libres. Avec l'utilisation de lames minces érodées par faisceau d'ions (FIB), une diminution de L_D a été observée jusqu'à 8 nm dans les parties les plus fines. Cet effet est attribué aux recombinaisons non radiatives de surface. Les lames minces apparaissent alors d'un grand intérêt pour améliorer la résolution spatiale des images CL.

Dans le diamant, la diffusion excitonique à basse température montre une faible dépendance de L_D avec l'énergie incidente des électrons. Cela indique que la longueur de diffusion des excitons est de l'ordre de 15 μm à 20 K dans le diamant massif ^{13}C . Les mesures en fonction de la température mettent en évidence une diminution de L_D jusqu'à 3,3 μm à 118 K.

Enfin, nous avons mis en évidence la formation de polyexcitons dans le diamant en augmentant la densité des paires électron-trou, soit par la puissance d'excitation, soit par le confinement spatial des excitons dans des puits de diamant ^{12}C de faibles épaisseurs.

Mots-clés: *diffusion, excitons, polyexcitons, confinement spatial, semiconducteurs à large bande interdite, diamant, ZnO, ZnMgO, cathodoluminescence, recombinaisons de surface, ingénierie de bande interdite par variation de composition isotopique.*

Abstract

This work focuses on the determination of the carrier diffusion length L_D in two wide bandgap semiconductors: the ternary alloy ZnMgO and diamond. This determination has been achieved by using of ZnMgO/ZnO/ZnMgO and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ heterostructures containing ZnO or ^{12}C collecting wells. Their transverse section was scanned by CL spectroscopy with a nanometer scale resolution in excitation. The effective excess carrier diffusion length is deduced from the evolution of the well emission intensity with the distance between the excitation impact and the well.

In ZnMgO, the L_D value at 300 K is 55 nm, obtained from a cleaved cross section. It is close to the bulk material diffusion and is attributed to a mixed diffusion of excitons/free carriers. A decrease of L_D down to 8 nm is observed in the thinnest portions of cross sections shaped by focused ion beam (FIB). This effect is attributed to non-radiative surface recombinations. These thin slabs appear of great interest to enhance the spatial resolution of CL images.

In diamond, the exciton diffusion at 20 K exhibits a slight dependence on the incident electron energy. This indicates that the exciton diffusion length is around 15 μm in ^{13}C bulk diamond. The L_D values decrease down to 3.3 μm at 118 K.

Finally, we highlighted the formation of polyexcitons in diamond by increasing the electron-hole pairs density either by the excitation power, or by the spatial confinement of excitons in thin ^{12}C wells.

Key-words: *diffusion, excitons, polyexcitons, spatial confinement, wide bandgap semiconductors, diamond, ZnO, ZnMgO, cathodoluminescence, surface recombinations, bandgap engineering by varying isotopic composition.*