

Université de Montréal

**Étude spectroscopique des états localisés dans la bande interdite de  
composés  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ( $x < 0.1\%$ )**

par  
Zakia Yaïche

Département de Physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en Physique

Novembre, 2004

© Zakia Yaïche, 2004.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude spectroscopique des états localisés dans la bande interdite de  
composés  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ( $x < 0.1\%$ )**

présenté par:

Zakia Yaïche

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Richard Leonelli ,	directeur de recherche
François Schiettekatte,	membre du jury

Mémoire accepté le: .....

À mes parents.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en tout premier lieu mon directeur de recherche, **Richard Leonelli**, qui a su diriger cette recherche à merveille. En effet, ses connaissances infinies ainsi que son incroyable sens de l'analyse ont grandement contribué à l'avancement de mon travail. Je me dois aussi de souligner la très grande disponibilité qu'il m'a accordée tout au long de ma maîtrise et même durant mon baccalauréat. Merci de m'avoir fait confiance dès le début.

Je voudrais aussi remercier tous mes collègues de travail du département de physique qui rendent la vie étudiante plus agréable.

Merci finalement à mes parents, ma famille, mes amis qui me redonnent le sourire après chaque déception.

## SOMMAIRE

La présente recherche porte sur l'étude spectroscopique de composés  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , fabriqués par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Nous avons tenté de mesurer des émissions particulières, bien connues dans la littérature scientifique sous le nom d'émissions de *cluster states* (NN). À cette fin, nous avons effectué des mesures de photoluminescence (PL) conventionnelle, de PL sélective et de PL en variation d'intensité, mais aucune émission de la sorte n'a été détectée. À l'aide de ces résultats et de la tendance notée dans les différentes publications, nous pouvons affirmer que les émissions NN dans le GaAsN sont des émissions extrinsèques. Elles impliquent donc la présence d'une impureté. D'un autre côté, une nouvelle bande apparaît effectivement dans les composés azotés avec  $x \geq 0.04\%$ . À l'aide de mesures de photoluminescence excitée (PLE) et de photoluminescence résolue dans le temps (PLRT), nous avons pu cerner la nature de cette émission d'état localisé dans la bande interdite du GaAsN. D'abord, les mesures de PLE ont montré un comportement excitonique, ensuite, les mesures de PLRT, ont montré une tendance du temps de vie de ces excitons liés compatible avec la loi  $\tau \propto E_{B,X}^{3/2}$ , prévue théoriquement. Finalement, nos conclusions sont qu'il existe des émissions intrinsèques du type (*X, Complexe d'azote*) dans les composés GaAsN mais pas d'émissions simples du type NN.

Mots clés : **arsenic de gallium, semiconducteurs III-V-N, photoluminescence, MOCVD, exciton lié.**

## ABSTRACT

The present research is about the spectroscopic study of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  compounds, grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. We tried to measure some particular emissions, well known in the scientific literature as cluster state emissions (NN). For that, we did conventional photoluminescence (PL) and selective PL as a function of excitation intensity but no special emission was detected. From these results and from what we saw in the different reviews, we can assert that the observed cluster state emissions in GaAsN have an extrinsic origin. On the other hand, a new band, located in the band gap of GaAsN, appears in our nitrogen compounds with  $x \geq 0.04\%$ . Photoluminescence excitation (PLE) and time resolved photoluminescence (TRPL) measurements were performed to understand the nature of that emission. The PLE measurements showed an excitonic behaviour and the TRPL measurements showed a tendency of time life of bound excitons compatible with the law  $\tau \propto E_{B,X}^{3/2}$ , theoretically forecasted. Finally, our conclusions are that intrinsic emissions of type (*X,Nitrogen Complex*) exist in GaAsN compounds but simple NN emissions do not.

Key words : **gallium arsenide, III-V-N semiconductors, cluster states, photoluminescence, MOCVD, bound exciton.**

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iv
REMERCIEMENTS . . . . .	v
SOMMAIRE . . . . .	vi
ABSTRACT . . . . .	vii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	viii
LISTE DES FIGURES . . . . .	xi
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xvi
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES . . . . .	xvii
CHAPITRE 1 : CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS III-V <sub>1-x</sub>	
N <sub>x</sub> . . . . .	1
1.1 Motivations pratiques . . . . .	1
1.2 Motivations fondamentales . . . . .	2
1.3 Présentation des chapitres . . . . .	14
CHAPITRE 2 : DONNÉES TECHNIQUES . . . . .	16
2.1 Fabrication des échantillons . . . . .	16
2.2 Montage . . . . .	17
2.3 Données préliminaires . . . . .	19

2.3.1	Mesures d'absorption . . . . .	19
2.3.2	Mesures de la concentration d'azote . . . . .	22
<b>CHAPITRE 3 : MESURES DE PL ET DE PLE . . . . .</b>		<b>25</b>
3.1	Brève présentation du semi-conducteur GaAs . . . . .	25
3.1.1	L'émission $(e, C)$ , $(D, C)$ dans le GaAs . . . . .	29
3.2	Estimation de la concentration de carbone . . . . .	32
3.3	Spectres typiques de photoluminescence des échantillons de GaAsN . . . . .	36
3.4	Les émissions reliées aux amas d'azote (NN) . . . . .	42
3.4.1	L'échantillon GaAsN9 ( $x = 0.04\%$ ) . . . . .	43
3.4.2	L'échantillon GaAsN10 ( $x = 0.09\%$ ) . . . . .	45
3.4.3	Conclusion . . . . .	47
3.5	Les émissions des états localisés dans la bande interdite du GaAsN . . . . .	48
3.5.1	L'échantillon GaAsN9 ( $x = 0.04\%$ ) . . . . .	49
3.5.2	L'échantillon GaAsN10 ( $x = 0.09\%$ ) . . . . .	52
3.5.3	Conclusion . . . . .	54
<b>CHAPITRE 4 : MESURES DE PHOTOLUMINESCENCE RÉVOLUE</b>		
<b>DANS LE TEMPS . . . . .</b>		<b>55</b>
4.1	Concepts théoriques . . . . .	55
4.2	Montage . . . . .	58
4.3	Échantillon GaAsN9( $x = 0.04\%$ ) . . . . .	60
4.4	Échantillon GaAsN10 ( $x = 0.09\%$ ) . . . . .	67
4.5	Conclusion . . . . .	70

CONCLUSION . . . . . 72

BIBLIOGRAPHIE . . . . . 76

## LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma d'un dispositif VCSEL, figure tirée de la référence [1]. . . . .	2
1.2	Représentation des coefficients de courbure pour les composés III-V, figure tirée de la référence [2]. . . . .	3
1.3	Courbure géante pour le GaAsN et le GaPN, calculée par différentes méthodes, figure tirée de la référence [3] : VD- $\Gamma$ ( <i>Volume Deformed-gap</i> direct) et VD-X (VD-gap indirect) représentent les calculs analytiques ne considérant que la déformation du volume. Les calculs par VCA ( <i>Virtual Crystal Approximation</i> ) tiennent compte des effets hydrostatiques, des effets chimiques mais pas de la relaxation structurale. <i>Relaxed</i> et <i>Unrelaxed</i> font référence à un calcul avec super-cellule relaxée ou non. SQS : <i>Special Quasirandom Structure</i> [4], L1 <sub>2</sub> et CuPt font référence à différentes structures de long ordre. . . . .	4
1.4	Représentation des bandes $E_+$ et $E_-$ ( $E^N = E_N$ et $E^C = E_0$ ), figure tirée de la référence [5]. . . . .	5
1.5	Mesure d'électroréfectance validant la présence des états $E_+$ et $E_-$ ( $E_o = E_-$ ), figure tirée de la référence [6]. . . . .	6
1.6	Niveaux d'énergie reliés aux états NN dans le GaAsN(a) et le GaPN(b), figure tirée de la référence [7]. . . . .	8

1.7	Spectres de PL d'échantillons de différentes concentrations d'azote (de haut en bas : $x = 0.01, 0.03, 0.04, 0.07$ et $0.23\%$ ), fabriqués par MOVPE, montrant les pics NN dans le GaAsN, figure tirée de la référence [8]. . . . .	11
1.8	Spectres de PL d'un échantillon GaAsN, fabriqué par MBE, à $x=1.35 \times 10^{-3}$ (a) et d'un autre fabriqué par MOCVD, à $x=9 \times 10^{-4}$ (b), figure tirée de la référence [9]. . . . .	12
2.1	Schéma du montage pour les mesures de PL et de PLE. . . . .	18
2.2	Spectres d'absorption de quelques échantillons de GaAsN avec modèle théorique (équation 2.4), figure tirée de la référence [10]. . . . .	21
2.3	Concentration d'azote des différents échantillons en fonction de la profondeur. . . . .	23
2.4	Décalage expérimental de l'exciton $\Delta E_X = E_X(0) - E_X(x)$ , en fonction de la concentration d'azote $x$ . . . . .	24
3.1	Schémas de relaxation et de recombinaison (a) par voie excitonique et (b) par voie $(e, A)$ et $(D, A)$ , après excitation d'une paire électron-trou $(e-t)$ . Ici, les niveaux $X$ , $D$ et $A$ représentent les niveaux de l'exciton, des donneurs et des accepteurs dans la bande interdite. Les différences d'énergie ne sont pas proportionnelles. . . . .	27
3.2	Spectre standard de PL du GaAs, $T = 7$ K. L'encadré montre les recombinaisons impliquant un exciton ( $X$ ). Les symboles $C$ et $D$ font référence aux impuretés (carbone et donneur). . . . .	28
3.3	PL et PLE typique sur la bande à $1.493$ eV dans le GaAs. . . . .	29

3.4	Schématization d'une photoluminescence sélective. . . . .	31
3.5	Composantes excitoniques du GaAs. Données expérimentales (courbe pleine(-)) et modèle théorique (courbe discontinue(- -)) composé de quatre lorentziennes (courbes pointillées(·)). Les symboles $X$ , $C$ et $D$ font respectivement référence à l'exciton, à l'accepteur carbone et au donneur. . . . .	34
3.6	Comparaison des intensités de l'émission ( $D, C$ ) et de celle de l'exciton lié du GaAs. . . . .	35
3.7	Mesures typiques de PL pour les trois échantillons de GaAsN, $E_{laser} = 1.55$ eV, $T = 8$ K. La plage où se trouvent les hypothétiques états NN est désignée par un crochet. Les nouvelles bandes sont désignées par une étoile. . . . .	37
3.8	PL et PLE sur la bande à 1.493 eV dans le GaAsN9, $T = 8$ K. . . . .	38
3.9	PLE prises à différentes énergies de détection sur l'échantillon GaAsN9, montrant le décalage énergétique du pic $2S$ . . . . .	39
3.10	PL prises à différentes énergies d'excitation laser sur l'échantillon GaAsN9. . . . .	40
3.11	PLE prises sur la bande à 1.493 eV montrant les excitons des échantillons de GaAsN. . . . .	41
3.12	PL en variation d'intensité d'excitation, normalisées par la puissance d'excitation, échantillons GaAsN9. . . . .	43
3.13	PLE à la position de l'exciton du GaAsN9. . . . .	44

3.14	PL sélective à la position de l'exciton du GaAsN9 (1.501 eV). La réplique phononique (LO) du pic à 1.493 eV est identifiée. . . . .	45
3.15	PL en variation d'intensité, normalisées pas la puissance d'excitation et PL sélective à la position de l'exciton du GaAsN10 (1.482 eV). . .	46
3.16	PL et PLE sur le pic émergeant des mesures en intensité, ainsi que la mesure d'absorption. . . . .	47
3.17	PL et PLE sur la nouvelle bande à 1.478 eV du GaAsN9. . . . .	50
3.18	PL et PLE sur la nouvelle bande à 1.475 eV du GaAsN9 recuit, en comparaison avec le GaAsN9 non-recuit. . . . .	51
3.19	PL et PLE sur la nouvelle bande à 1.458 eV du GaAsN10, ainsi que la mesure d'absorption de cet échantillon. . . . .	53
4.1	Comparaison entre l'intensité de l'émission ( $D, A$ ) et celle des excitons liés en fonction du temps, figure tirée de la référence [11]. . . . .	57
4.2	Schéma du montage pour les mesures de PLRT. . . . .	59
4.3	Positions énergétiques des différentes PLRT prises sur l'échantillon GaAsN9. (1)1.48 eV, (2)1.492 eV ( $D, C$ ), (3)1.495 eV ( $e, C$ ), (4)1.501 eV (l'exciton du GaAsN), (5)1.514 eV (l'exciton du GaAs). . . . .	60
4.4	PLRT sur les positions 1, 2 et 5 de la figure, 4.3, ainsi que la réponse temporelle du système (courbe pointillée). Les courbes ajustées à ces PLRT sont la convolution du modèle utilisé et de la réponse du système.	61
4.5	PLRT sur les positions $a - f$ de la figure 4.3. . . . .	64
4.6	Temps de vie aux positions $a - f$ de la figure 4.3, GaAsN9. . . . .	66

4.7	Positions énergétiques des différentes PLRT prises sur l'échantillon GaAsN10. . . . .	67
4.8	PLRT sur les positions $a - f$ de la figure 4.7. . . . .	68
4.9	Temps de vie aux positions $a - f$ de la figure 4.7 pour l'échantillon GaAsN10, en comparaison des données de l'échantillon GaAsN9. . . .	69

## LISTE DES TABLEAUX

1.1	Revue des émissions NN dans le GaAsN. . . . .	10
2.1	Quelques caractéristiques des échantillons à partir de mesures d'absorption. . . . .	22
3.1	Informations utiles sur le GaAs. . . . .	29
3.2	Quelques caractéristiques des échantillons à partir de mesures de PLE. . . . .	42
4.1	Résultats des mesures de PLRT prises aux positions données à la figure 4.3, après déconvolution par modèle. Tous les paramètres ont été optimisés. . . . .	63
4.2	Résultats des mesures de PLRT prises autour de la position 1 de la figure 4.3, après déconvolution par modèle. Tous les paramètres ont été optimisés. . . . .	65
4.3	Résultats des mesures de PLRT prises autour de la nouvelle bande de l'échantillon GaAsN10. Tous les paramètres ont été optimisés. . . . .	68

## LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

- **A** : Accepteur.
- **BC** : Bande de Conduction.
- **BV** : Bande de Valence.
- **C** : Carbone.
- **D** : Donneur.
- **e** : électron.
- $E_g$  : Énergie de la bande interdite.
- $E_X$  : Énergie de l'exciton.
- **MBE** : *Molecular Beam Epitaxy* ou Épitaxie à faisceau moléculaire.
- **MOCVD** : *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy* ou Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques.
- **PL** : Photoluminescence.
- **PLE** : Photoluminescence Excitée.
- **PLMH** : Pleine Largeur à Mi-Hauteur.
- **PLRT** : Photoluminescence Résolue dans le Temps.
- **SIMS** : *Secondary Ion Mass Spectrometry* ou Spectrométrie quantitative de masse des ions secondaires.
- **X** : Exciton.

## CHAPITRE 1

### CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS III-V<sub>1-x</sub>-N<sub>x</sub>

Grâce aux récentes avancées en matière de technique de croissance épitaxiale, le remplacement de faibles quantités d'atomes de la V<sup>e</sup> colonne par des atomes d'azote dans les semiconducteurs de type III-V est devenue chose courante. Ainsi, des échantillons de différentes concentrations peuvent être synthétisés par des techniques de croissance par épitaxie à faisceau moléculaire (MBE) ou de croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD).

#### 1.1 Motivations pratiques

D'un point de vue pratique, les composés III-V-N montrent des propriétés structurales et optiques fort intéressantes. Effectivement, d'un côté, ils présentent souvent un bon accord de maille avec des semiconducteurs plus conventionnels tels que le GaAs ou le Si, de l'autre, l'introduction des atomes d'azote change grandement la structure électronique du composé [5, 7], avec comme résultat principal une forte diminution de la bande interdite [9, 12–14]. Cela ouvre évidemment la voie à une gamme de longueurs d'onde utilisées en télécommunication et dans diverses applications optoélectroniques.

Parmi les nombreuses applications, la réalisation de dispositifs de type VCSEL (*vertical cavity surface-emitting laser*, voir figure 1.1) reste une des voies les plus prometteuses. En effet, un VCSEL composé du mélange AlGaAs/GaAs comme miroirs

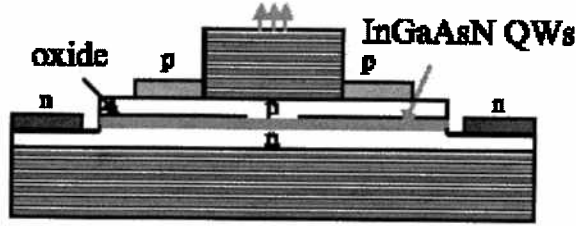


FIG. 1.1: Schéma d'un dispositif VCSEL, figure tirée de la référence [1].

de Bragg<sup>†</sup> et d'une couche active de InGaAsN, rallierait efficacement les propriétés structurales et optiques du composé azoté [1]. Ce dernier émettrait effectivement aux longueurs d'onde appropriées pour les télécommunications (à  $\sim 1.3 \mu\text{m}$ , la dispersion et l'absorption sont très faibles dans les fibres optiques de silice) tout en gardant un bon accord de maille avec les autres semi-conducteurs, plus conventionnels, composant le VCSEL.

Ajoutons que les cellules solaires sont une autre application intéressante pour le GaAsN. En effet, l'incorporation de cellules composées de InGaAsN dans des dispositifs à base de GaAs-AlGaAs augmente grandement l'efficacité photovoltaïque de ces derniers [15, 16].

## 1.2 Motivations fondamentales

Passons à présent aux aspects fondamentaux qui motivent les recherches sur les composés III-V-N. Pour cela, remarquons tout d'abord que la bande interdite des alliages III-V obéit généralement à la loi suivante :

$$\Delta E_g(x) = -bx(1-x) \quad (1.1)$$

<sup>†</sup>le contraste d'indice dans le composé AlGaAs/GaAs est plus important que dans le composé InGaAs/InP, ce qui en fait un meilleur guide.

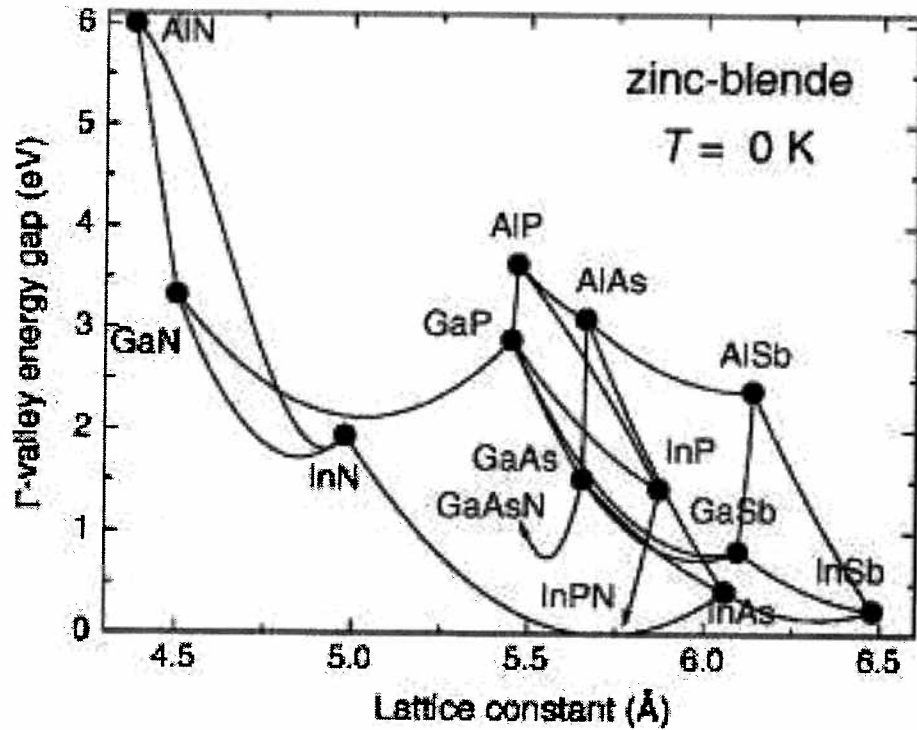


FIG. 1.2: Représentation des coefficients de courbure pour les composés III-V, figure tirée de la référence [2].

où  $b$  est le coefficient de courbure pour une concentration donnée et  $\Delta E_g$  est la déviation par rapport au comportement linéaire interpolé entre les deux matériaux binaires extrêmes. Le coefficient de courbure est généralement indépendant de la concentration  $x$  et est de l'ordre de 1 eV dans ce type d'alliages [17]. Cette tendance est en fait bien représentée par le schéma de la figure 1.2 où l'on voit effectivement que la courbure reliant deux composés voisins n'est pas très prononcée. Dans le cas des composés azotés par contre, la courbure devient anormalement grande ( $b$  est de l'ordre de 16 eV dans le GaAsN [10]) et présente même une forte dépendance à la concentration d'azote [3, 17, 18]. Nous pouvons justement voir à la figure 1.3 la courbure géante qui se présente dans le GaAsN et le GaPN. Ce comportement plutôt exceptionnel a attiré l'attention de nombreux groupes de recherche, car d'un point de vue fondamental, cette curiosité est fort attrayante.

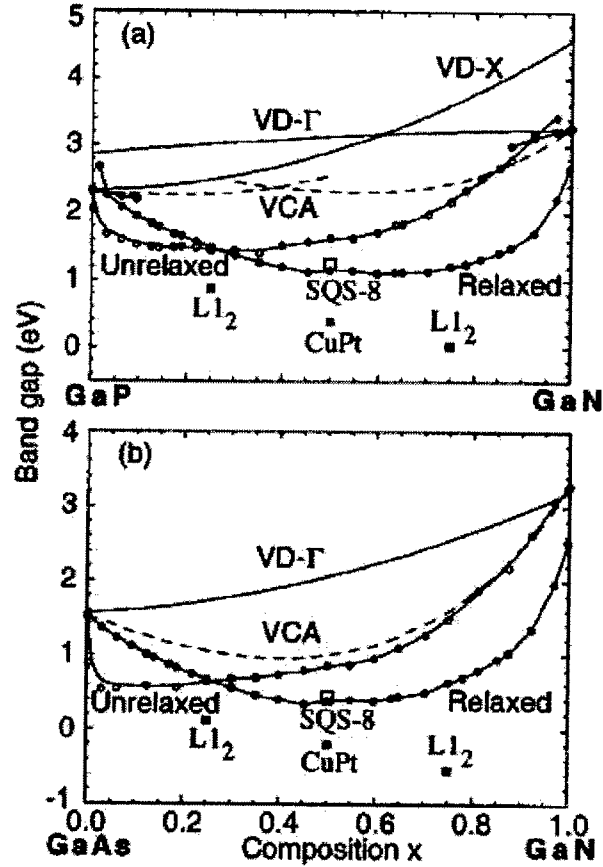


FIG. 1.3: Courbure géante pour le GaAsN et le GaPN, calculée par différentes méthodes, figure tirée de la référence [3] : VD- $\Gamma$  (*Volume Deformed-gap direct*) et VD-X (VD-gap indirect) représentent les calculs analytiques ne considérant que la déformation du volume. Les calculs par VCA (*Virtual Crystal Approximation*) tiennent compte des effets hydrostatiques, des effets chimiques mais pas de la relaxation structurale. *Relaxed* et *Unrelaxed* font référence à un calcul avec super-cellule relaxée ou non. SQS : *Special Quasirandom Structure* [4], L1<sub>2</sub> et CuPt font référence à différentes structures de long ordre.

Afin d'expliquer ce comportement anormal, plusieurs groupes de recherche se sont tournés vers une analyse plutôt théorique. La première explication a été fournie par S. Sakai et *coll.* [19] et utilisait le modèle diélectrique de Van Vechten. La forte diminution de la bande interdite dans le GaAsN a alors été expliquée par l'électronégativité élevée de l'azote. Ce modèle ne montrait toutefois un bon accord avec les mesures expérimentales que pour les faibles concentrations ( $x < 2\%$ ), en plus de prédire une valeur négative sur un vaste domaine de concentration. Une approche

différente est le modèle empirique de l'anticroisement de bandes (BAC) [20–23], qui arrive justement à bien reproduire cet abaissement rapide de la bande interdite en fonction de la concentration d'azote. Ce modèle empirique se base sur le postulat suivant : l'azote crée des niveaux localisés en haut de la bande de conduction (BC) dans le composé III-V. Ainsi, l'interaction de ces états avec la BC fera repousser les états en jeu, donnant lieu à deux bandes nonparaboliques,  $E_+$  et  $E_-$ , expliquant ainsi l'abaissement de la BC (voir figure 1.4). Les bandes  $E_+$  et  $E_-$  sont données par :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \{ [E_0 + E_N] \pm \sqrt{[E_0 - E_N]^2 + 4xC^2} \} \quad (1.2)$$

où  $E_0$  est l'énergie de la BC du composé initial,  $E_N$  est l'énergie moyenne des états induits par l'azote et  $C$  est l'élément de la matrice d'hybridation. Ajoutons que les valeurs  $E_N=1.65$  eV et  $C=2.7$  eV à 300 K fonctionnent assez bien dans l'équation 1.2 pour le GaAsN [5].

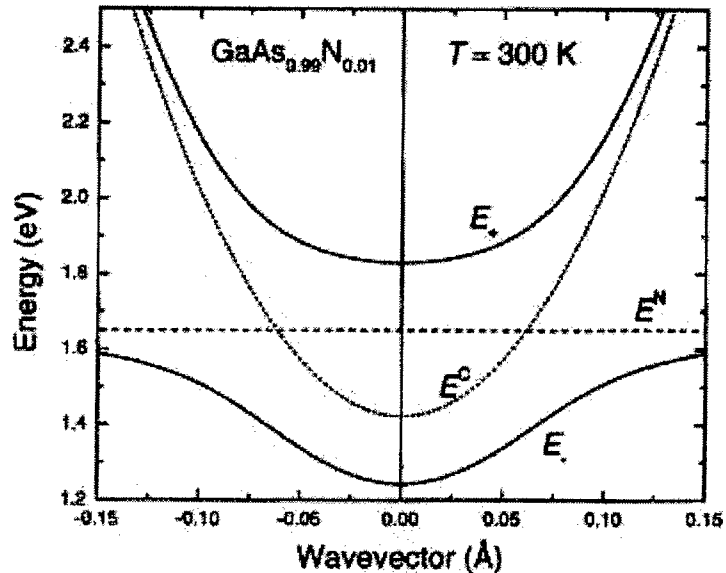


FIG. 1.4: Représentation des bandes  $E_+$  et  $E_-$  ( $E^N=E_N$  et  $E^C=E_0$ ), figure tirée de la référence [5].

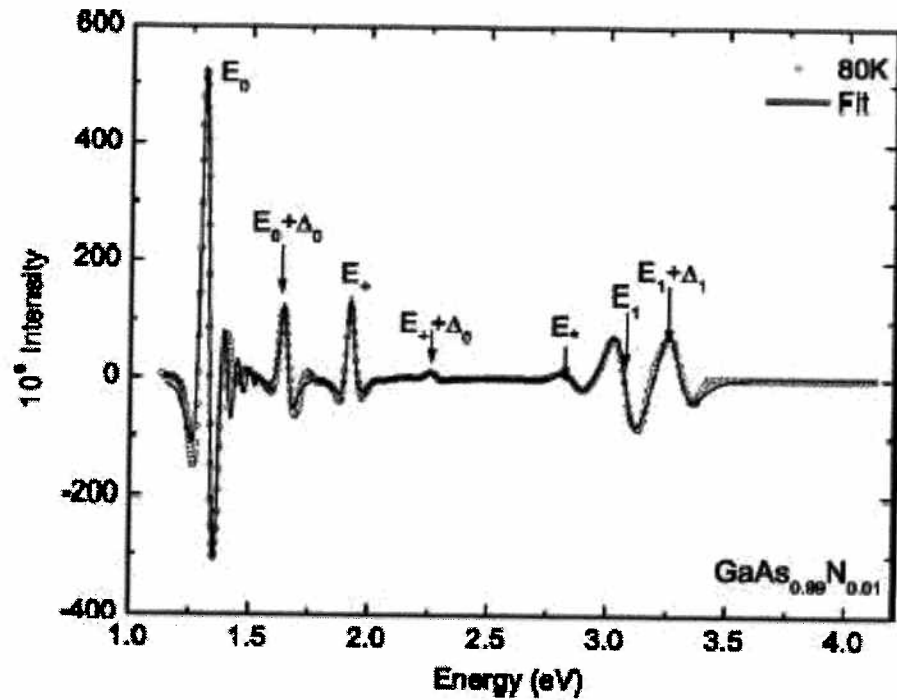


FIG. 1.5: Mesure d'électroréfectance validant la présence des états  $E_+$  et  $E_-$  ( $E_0 = E_-$ ), figure tirée de la référence [6].

D'autre part, ce modèle empirique est confirmé par certaines données expérimentales. Des mesures d'électroréfectance [6, 24] et de photoréfectance [20] montrent effectivement l'apparition de pics de résonance correspondant à ces états d'énergies  $E_+$  et  $E_-$  (voir figure 1.5). Il reste tout de même que le modèle BAC n'est pas tout à fait bien compris d'un point de vue fondamental et que ce sujet continue de motiver bon nombre de groupes de recherche. Dans une autre approche, afin de pallier aux lacunes du modèle BAC (manque de fondements physiques réels), des calculs *ab initio* ont été effectués par V. Timoshevskii *et coll.* à l'Université de Montréal, dans le but de comparer les structures de bandes du GaAs à celles des composés GaAsN. De cette façon, aucun paramètre ne serait ajusté puisque l'on utilise de la mécanique quantique pour faire les calculs. Les données récoltées montrent en effet qu'une bande associée à l'état  $E_+$  apparaît parallèlement à la diminution de la bande

interdite. En utilisant des super-cellules dans l'espace réel pour effectuer les calculs, l'espace réciproque se trouve à être diminué et le repliement des bandes au point L donne lieu à une transition directe au point  $\Gamma$  (l'état  $E_+$ ). De plus, l'interaction de cette bande avec la BC du GaAs fait repousser cette dernière, faisant diminuer la bande interdite dans le GaAsN.

Parallèlement aux recherches que l'on vient de présenter, certains groupes ont plutôt mis l'emphase sur la présence possible d'états énergétiques, NN, reliés aux amas d'azote dans le GaAsN [7, 25]. Cet intérêt découle essentiellement du fait que des mesures de photoluminescence ont révélé la présence de pics nouveaux après l'incorporation de l'azote dans le GaAs [8, 26–28] et que dans le GaPN, il est bien connu que les amas d'azote créent réellement des niveaux dans la bande interdite [29, 30].

Nous allons à présent discuter de cet autre aspect fondamental des composés azotés GaAsN. Commençons tout d'abord par la figure 1.6. P.R.C. Kent et A. Zunger [7] ont effectivement choisi de diriger leurs travaux vers l'influence des amas d'azote dans le GaAsN (figure 1.6(a)) en le comparant au GaPN (figure 1.6(b)). La distribution aléatoire des atomes d'azote va certainement donner lieu à la formation de paires et autres multiplets. Pour les paires, le second atome d'azote pouvant être le  $m^e$  plus proche voisin de type V, les différentes paires ont été nommées  $m = 1, 2, 3, 4$  et  $5$ . La colonne droite de la figure 1.6(a) montre justement les niveaux énergétiques calculés sur des multiplets isolés pour chacun de ces états. Remarquons d'abord que les seules paires créant des niveaux dans la bande interdite du GaAsN et pouvant donc être détectées en PL sont les paires  $m = 1$  et  $m = 4$ . Cette infor-

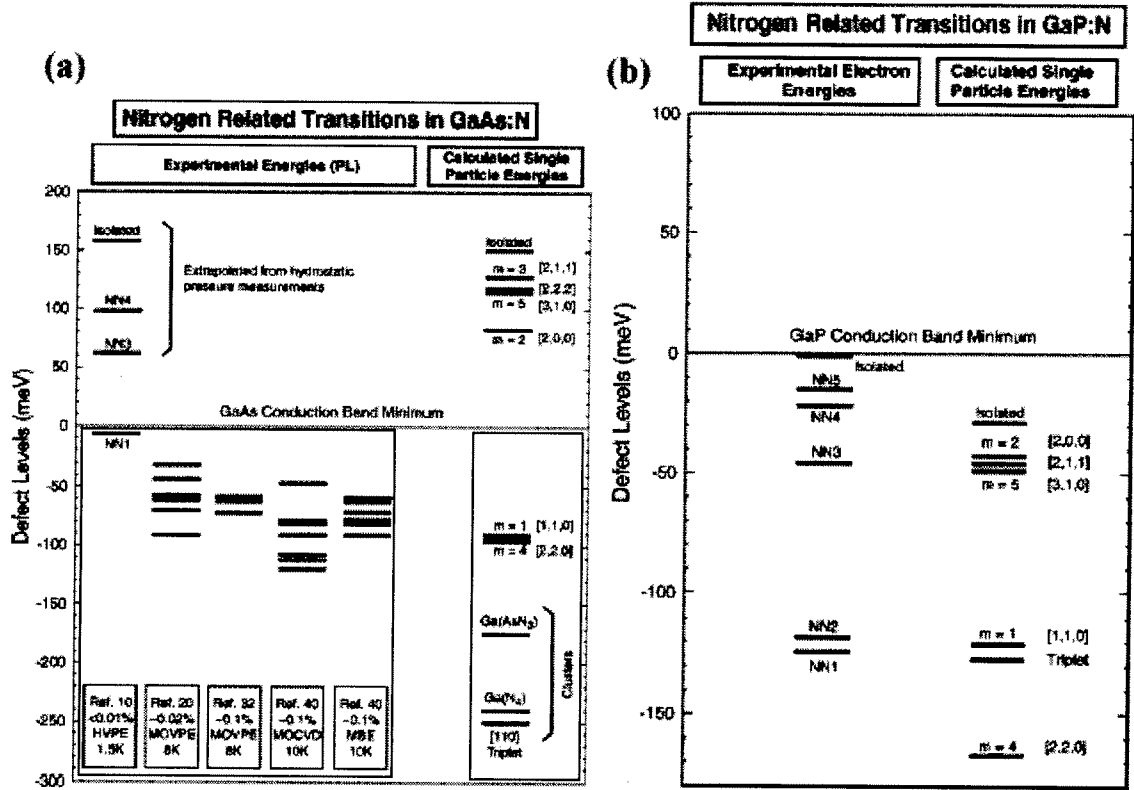


FIG. 1.6: Niveaux d'énergie reliés aux états NN dans le GaAsN(a) et le GaPN(b), figure tirée de la référence [7].

mation est importante puisque des calculs estimant la concentration de ces paires seraient utiles afin de comparer cette concentration à celle d'autres composantes. Si la concentration des impuretés est plus grande que celle des paires en question, les émissions reliées à ces dernières pourraient être masquées. Aussi, d'après des calculs de DFT (*Density Fonctionel Theory*), utilisant la fonctionnelle LDA (*Local Density Approximation*), effectués par cette même équipe, avec une petite cellule de 64 atomes, dans le GaAsN, seules les paires  $m = 2$  sont énergiquement favorisées lors de la croissance. Or ces mêmes paires se trouvent à l'intérieur de la bande de conduction et ne peuvent être détectées par des mesures conventionnelles de photoluminescence. Les colonnes de gauche de cette figure 1.6(a) sont justement consacrées à différents résultats expérimentaux. Notons qu'il est dit dans cet article qu'en observant la fi-

gure 1.6, on remarque que les niveaux mesurés dans le GaAsN sont très éparpillés et qu'ils ne peuvent être clairement assignés à des paires particulières, contrairement au cas du GaPN, où la situation est plus claire. Nous retenons donc de cette référence qu'il existe une certaine ambiguïté quant aux niveaux NN reliés aux amas d'azote dans les composés GaAsN, mais que la situation est plus claire pour les composés GaPN.

Expérimentalement, dans le cas du GaPN, la publication de Y. Zhang et *coll.* [28] mérite qu'on s'y attarde. Ce groupe a étudié l'évolution des émissions NN en fonction de la concentration d'azote. Nous voyons alors qu'à une concentration de  $x = 0.05\%$ , plusieurs pics bien discrets sont visibles ( $NN_1$  à  $NN_5$ ). À une concentration de  $0.12\%$ , le pic  $NN_1$  est dominant et finalement, les pics discrets disparaissent à une concentration de  $0.24\%$ . Aussi, nous pouvons nous attendre à ce que la distribution des atomes d'azote se fasse aussi aléatoirement dans nos composés de GaAsN que dans le GaPN. De cette façon, les pics NN devraient apparaître dans le GaAsN à des concentrations similaires à celles dont il est question pour le GaPN.

Référons-nous à présent au tableau 1.1 pour discuter des résultats expérimentaux reliés aux états NN dans le GaAsN. Nous avons choisi de ne présenter dans ce tableau que quelques une des publications, mais les conclusions que nous allons tirer auront des sources plus diversifiées [26, 27]. Remarquons à nouveau que les résultats des diverses recherches sont très différents, mais qu'en plus, au sein d'un même groupe, les résultats semblent varier selon la méthode de croissance utilisée. En parcourant les nombreuses sources, nous remarquons rapidement qu'il existe effectivement des résultats très diversifiés.

TAB. 1.1: Revue des émissions NN dans le GaAsN.

Référence (croissance)	$x$ (%)	Pics PL (eV)				
[8] (MOVPE)	0.07	1.4493	1.4583	1.4623		
[9] (MBE)	0.135	> 1.39				
[9] (MOVPE)	0.09	Large bande				
[28] (MBE)	0.1	1.400	1.408	1.412	1.441	1.4286
		1.4392	1.473			
[28] (MOCVD)	0.1	1.441	1.4286	1.4392	1.4484	1.4571
		1.461				

Nous allons en premier lieu discuter de la référence [8]. Nous avons choisi de présenter les résultats de cette équipe car en plus d'être une des premières publications à paraître sur le sujet, les pics qu'elle rapporte sont tout à fait discrets et fins. En effet, de nombreuses publications rapportent la présence de pics NN semblables à ceux dans le GaPN, mais en réalité, dans la majorité des cas, les spectres de PL sont composés de larges bandes dont on discerne difficilement les pics dits discrets (voir référence [28]). Rapportons-nous donc à la figure 1.7. Nous voyons effectivement que les pics  $NN_D$ ,  $NN_E$  et  $NN_C$  sont tout à fait fins et discrets, en plus de ne pas dépendre de la concentration d'azote. Ainsi, s'il existe véritablement des émissions NN dans les composés GaAsN, nous devons certainement nous attendre à voir des résultats semblables à ceux-ci.

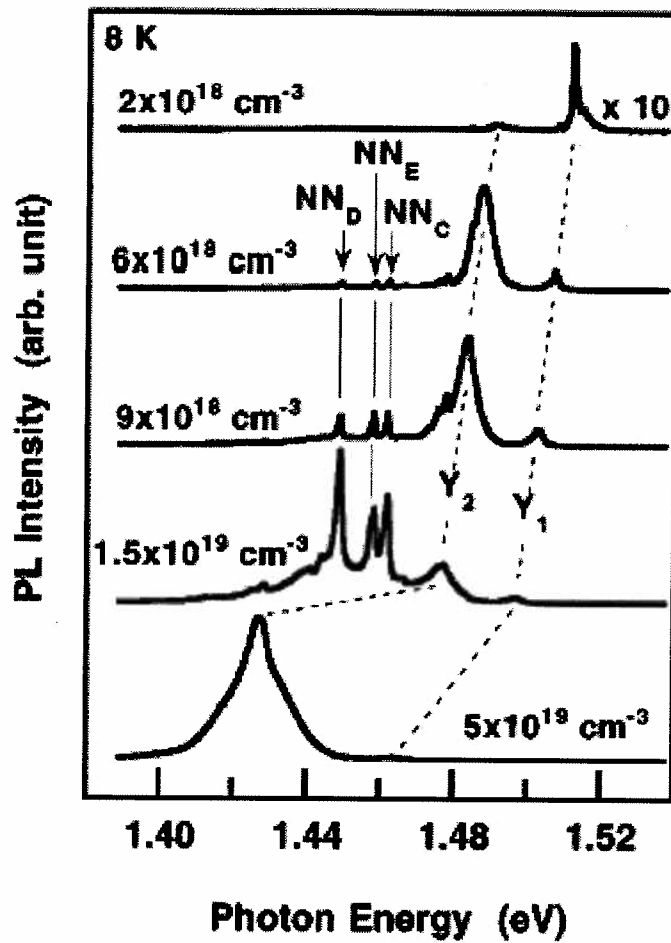


FIG. 1.7: Spectres de PL d'échantillons de différentes concentrations d'azote (de haut en bas :  $x = 0.01, 0.03, 0.04, 0.07$  et  $0.23\%$ ), fabriqués par MOVPE, montrant les pics NN dans le GaAsN, figure tirée de la référence [8].

L'autre publication sur laquelle nous allons nous attarder est une publication récente [9] qui présente des résultats quelque peu différents. En nous rapportant à nouveau au tableau 1.1, nous remarquons que cette équipe aussi a voulu comparer les résultats obtenus par différentes méthodes de croissance. Il est dit dans cette publication que la PL de l'échantillon fabriqué par MBE montre la présence de pics relativement minces et discrets, prouvant l'existence des états NN dus aux paires, triplets et autres amas d'azote. Nous avons reporté le spectre en question à la figure 1.8(a). D'un autre côté, nous pouvons nous référer à la figure 1.8(b) pour les

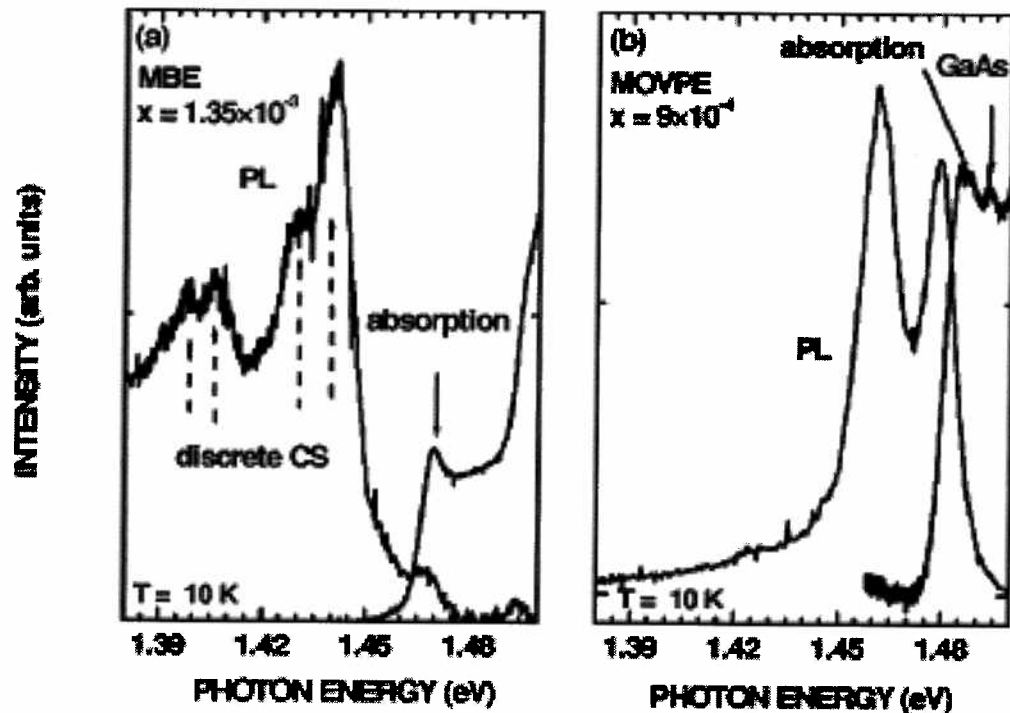


FIG. 1.8: Spectres de PL d'un échantillon GaAsN, fabriqué par MBE, à  $x=1.35 \times 10^{-3}$ (a) et d'un autre fabriqué par MOCVD, à  $x=9 \times 10^{-4}$ (b), figure tirée de la référence [9].

résultats de PL concernant l'échantillon fabriqué par MOCVD (ou MOVPE). Il est dit pour cet échantillon là que la bande près de 1.46 eV est due à une recombinaison d'états NN entre-chevauchés. Ainsi, en résumé, ils observent des pics relativement discrets dans les spectres de PL de l'échantillon fabriqué par MBE, mais pas dans les spectres de PL de l'échantillon fabriqué par MOCVD. Plusieurs points causent pourtant problème dans l'interprétation des résultats de cette publication. T. Taliercio et *coll.* expliquent la bande à 1.46 eV dans l'échantillon cru par MOCVD par un chevauchement des états dus aux amas d'azote. Cela signifie que les atomes d'azote sont trop rapprochés les uns des autres, et qu'un atome appartenant à un premier amas peut être influencé par des voisins appartenant à un second amas. Or, la concentration de ces atomes substitués est plus faible que dans l'échantillon cru par MBE, qui

lui ne présenterait pas un tel phénomène. De plus, l'explication proposée dans le but de justifier la grande différence entre les deux résultats est que la nanostructure des échantillons crus par MBE est différente de celle des échantillons crus par MOCVD, puisqu'il serait apparemment raisonnable d'assumer que la distribution locale des atomes d'azote soit affectée par la technique de croissance. Pourtant, la distribution des atomes substitués se faisant aléatoirement, la nanostructure des échantillons ne devrait pas dépendre de la technique de croissance. Il peut certes y avoir quelques différences mineures au niveau de la structure, mais des résultats aussi éloignés ne peuvent être expliqués par une petite différence entre les environnements locaux.

Somme toute, en comparant les travaux des différents groupes, nous avons constaté que l'équipe de T. Taliercio [9] a obtenu des résultats très distincts. Mais il reste que toutes les équipes se rabattent sur la même explication impliquant les états NN, pour des résultats pourtant si différents. Dans les chapitres qui suivent, nous exposerons nos résultats, nos analyses ainsi que nos conclusions quant à nos échantillons. Il sera alors intéressant de comparer les interprétations provenant de chaque groupe. D'un autre côté, en constatant dès ce premier chapitre que les résultats des différents groupes de recherche sont très variés et qu'ils dépendent grandement de la technique de croissance utilisée, nous pouvons imaginer que les émissions provenant des états NN impliquent des impuretés ou des défauts structuraux, qui eux, justement, dépendent de la méthode de croissance utilisée.

### 1.3 Présentation des chapitres

Le présent travail est consacré à la compréhension des émissions provenant de différents composés de GaAsN. Nous tenterons effectivement de faire une étude spectroscopique détaillée sur des échantillons de différentes concentrations d'azote dans le but de cerner toutes les émissions provenant de ces composés bien particuliers. Pour cela, le chapitre en cours nous a surtout servi à donner une présentation générale des composés azotés, tout en mettant l'emphase sur le composé GaAsN, sujet principal de notre recherche. Nous avons ainsi commencé par présenter les caractéristiques importantes des composés azotés et leurs applications, pour ensuite présenter les travaux scientifiques qui ont servi de point de départ à notre recherche. Plusieurs publications ont effectivement rapporté l'existence de pics de luminescence bien particuliers, fins, fixes en énergie, indépendamment de la concentration d'azote, mais les interprétations de ces résultats nous ont semblé quelque peu précipitées. Nous allons donc tenter d'analyser les composés GaAsN plus en profondeur.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les principales caractéristiques techniques des échantillons utilisés dans cette recherche. Certaines informations concernant la fabrication des échantillons seront fournies malgré le fait que cette étape n'a pas fait partie de la présente recherche. Nous présenterons aussi des données utiles à l'analyse de nos résultats : énergie de la bande interdite et des excitons, concentration d'azote dans nos échantillons.

Une section consacrée au semi-conducteur GaAs sera ensuite présentée en guise d'introduction aux mesures sur le GaAsN dans le troisième chapitre. En effet, c'est

dans ce chapitre-là que l'on exposera nos premiers résultats expérimentaux. Une estimation de la concentration de carbone dans nos échantillons sera faite et des spectres de photoluminescence et de photoluminescence excitée typiques seront présentés dès le début. Ils nous serviront alors de point de départ afin de poser nos premières hypothèses. Nous discuterons ensuite de l'existence des états NN dans le composé GaAsN. Nous montrerons comment nous en sommes arrivés à affirmer que de telles émissions ne sont pas présentes dans nos échantillons, et ce, par des mesures en variation d'intensité d'excitation et de photoluminescence sélective à l'énergie d'excitation de l'exciton du GaAsN. Finalement, nous tenterons d'analyser les émissions nouvelles, apparaissant dans les échantillons les plus concentrés, par des mesures de PLE.

Il sera ensuite à nouveau question de ces émissions nouvelles, provenant d'états localisés dans la bande interdite du GaAsN dans le quatrième chapitre. Elles seront traitées cette fois-ci par des mesures de photoluminescence résolue dans le temps. Les données prises sur les différentes émissions seront comparées et des conclusions claires seront tirées.

Ainsi, nous concluons en vous présentant un résumé des résultats que nous avons obtenus, ce qui nous amènera à rassembler tous les éléments de preuve et à livrer des conclusions précises quant à la présence des états localisés dans la bande interdite de nos échantillons de GaAsN, apparaissant après l'incorporation des atomes d'azote.

## CHAPITRE 2

### DONNÉES TECHNIQUES

Dans ce deuxième chapitre, l'emphase sera surtout mise sur les principales caractéristiques des échantillons utilisés. Nous allons d'abord discuter de la fabrication des échantillons ainsi que du montage utilisé pour nos mesures de PL et de PLE. Nous présenterons ensuite certaines données prises antérieurement par R. Leonelli et *coll.* ( $E_g$ ,  $E_X$ , concentration d'azote, etc.).

#### 2.1 Fabrication des échantillons

Les échantillons qui seront traités dans cette recherche ont tous été fabriqués par l'équipe de R. Masut, à l'École Polytechnique de Montréal. La méthode de croissance utilisée était une croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur un substrat GaAs semi-isolant, orienté (001). Les gaz triméthylgallium (TMGa), tertiarybutylarsine (TBAs) et diméthylhydrazine (DMHy) étaient les gaz utilisés comme sources pour le gallium, l'arsenic et l'azote, respectivement. Une couche de GaAs de 60 nm d'épaisseur a d'abord été crue à 650°C sur le substrat, puis une nouvelle couche, contenant cette fois-ci de l'azote, a suivi. La seconde couche, GaAsN, mesurant environ 200 nm d'épaisseur, a été crue à 550°C ou à 600°C. La concentration d'azote dans les échantillons a été déterminée par spectrométrie quantitative de masse des ions secondaires (*quantitative SIMS*). Pour ce qui est du paramètre de maille, il a été mesuré par diffraction de rayons-X à haute résolution (HR-XRD).

Plus particulièrement, les échantillons qui seront étudiés dans ce travail étaient ceux avec les plus petites concentrations d'azote, soit  $x = 0.02$ ,  $0.04$  et  $0.09\%$ , juste dans la bonne plage de concentration en comparaison avec le GaPN, comme nous l'avons vu plus haut. Ces échantillons seront respectivement appelés GaAsN6, GaAsN9 et GaAsN10. L'échantillon à  $0.02\%$  présente très peu de changement par rapport à l'échantillon de GaAs ( $0\%$  d'azote), servant de référence, que ce soit en absorption ou en photoluminescence. Par contre, certaines mesures de PLE montrent clairement que l'énergie de l'exciton, et par le fait même de la bande interdite de cet échantillon ont changé. Les deux autres échantillons montrent une différence appréciable en comparaison avec l'échantillon de GaAs.

## 2.2 Montage

Pour les mesures de PL et de PLE conventionnelles, nous avons utilisé comme source d'excitation un laser titane-saphir, pompé par un laser argon, focalisé sur l'échantillon. Nos échantillons étaient refroidis dans un cryostat à l'hélium liquide, à environ  $8\text{ K}$ . La PL récoltée par un système de lentilles était ensuite envoyée dans un spectromètre double, à réseaux holographiques. Finalement, cette lumière était détectée par un photomultiplicateur GaAs, refroidi par effet Peltier, ou encore par une caméra CCD, refroidie à l'azote liquide. Pour les mesures de PLE, un système de contrôle par rétroaction ajustant l'intensité du laser argon a été mis en place afin d'assurer la constance de l'intensité du laser titane-saphir en fonction de la longueur d'onde utilisée. Le schéma du montage suit à la figure 2.1.

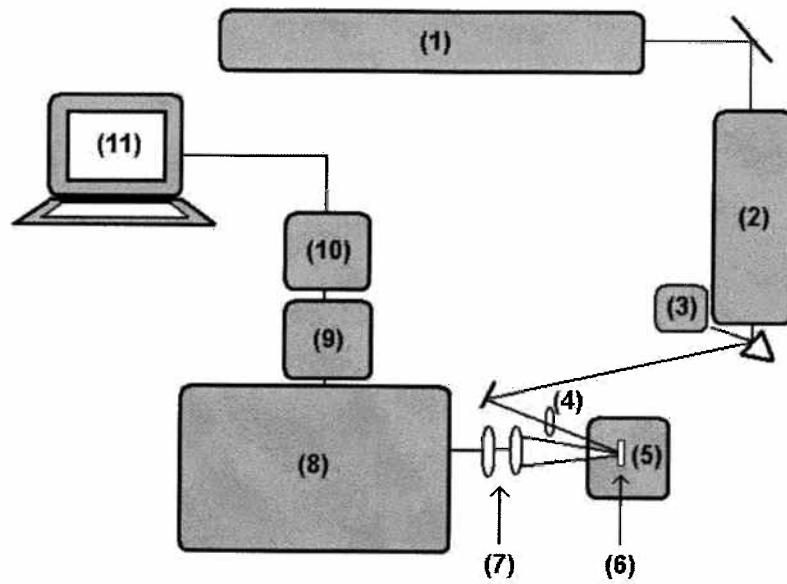


FIG. 2.1: Schéma du montage pour les mesures de PL et de PLE.

1. Laser argon
2. Laser titane-saphir
3. Détection pour ajustement à rétroaction du laser Ar
4. Lentille convergente
5. Cryostat
6. Échantillon
7. Jeux de lentilles
8. Spectromètre double
9. Photomultiplicateur GaAs / Caméra CCD
10. Compteur de photons
11. Ordinateur (contrôle et acquisition)

## 2.3 Données préliminaires

Les données présentées dans cette courte section n'ont pas fait partie intégrante de cette recherche. Elles ont été prises antérieurement par R. Leonelli *et coll.* et serviront à caractériser nos échantillons.

### 2.3.1 Mesures d'absorption

Une information utile à nos analyses postérieures est l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) ainsi que celle de l'exciton libre ( $E_X$ ) des différents échantillons de GaAsN. Pour cela, des mesures d'absorption ont été effectuées sur des échantillons avec  $0.0004 \leq x \leq 0.0119$ . Afin d'extraire les informations recherchées de ces données, nous allons ajuster les paramètres d'un modèle théorique qui tient compte des corrélations *électron-trou* pour qu'il suive nos spectres d'absorption. La force de ces corrélations est reliée à l'énergie de liaison de la paire (l'exciton), qui est :

$$R^* = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \quad (2.1)$$

où  $\mu$  est la masse réduite de l'exciton et  $\epsilon$ , la permittivité du matériau.

Ainsi, pour des transitions entre des bandes paraboliques, non-dégénérées, le coefficient d'absorption  $\alpha(\hbar\omega)$  prend la forme [31] :

$$\alpha = \frac{C}{\hbar\omega} \left[ 2R^* F_1(\hbar\omega - E_X) + \int_{E_g}^{\infty} \frac{F_2(\hbar\omega - E)}{1 - e^{-2\pi/\sqrt{z}}} dE \right] \quad (2.2)$$

Dans cette équation (2.2), seul l'état dominant  $1s$  a été inclus. Aussi,  $z = (E - E_g)/R^*$ ,  $E_X = E_g - R^*$ ,  $C$  est une constante qui dépend des éléments de la matrice

de transition et  $F_1$ ,  $F_2$  sont les fonctions de forme. Pour les composés ternaires, le désordre au niveau microscopique est un facteur supplémentaire à l'élargissement des transitions. Ainsi, pour un composé ternaire de type zinc-blende, ayant une distribution aléatoire, l'élargissement est bien décrit par une gaussienne avec une pleine largeur à mi-hauteur (PLMH)  $\Gamma_G$  donnée par [32] :

$$\Gamma_G = 2\sqrt{2\ln 2} \left[ \frac{3}{16\pi} \left( \frac{a_0}{a_B} \right)^3 x(1-x) \right]^{1/2} \left| \frac{\partial E_g}{\partial x} \right| \quad (2.3)$$

où  $a_B = e^2/(8\pi\epsilon R^*)$  est le rayon de Bohr de l'exciton et  $a_0$  est le paramètre de maille.

Il reste que l'équation 2.2 n'est pas tout à fait appropriée dans le cas du composé GaAsN sur GaAs(001). À cause de la différence de maille entre le GaAsN et le GaAs, la levée de la dégénérescence dans la bande de valence (trou-lourd, trou-léger) devrait être prise en compte dans cette équation. Mais puisque les spectres expérimentaux ne montrent pas de tels dédoublements, une fonction plus simple est suffisante :

$$\alpha = \frac{1}{\hbar\omega} \left[ A_1 V(\hbar\omega - E_X) + A_2 \int_{E_g}^{\infty} \frac{G(\hbar\omega - E)}{1 - e^{-2\pi/\sqrt{z}}} dE \right] \quad (2.4)$$

où  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes,  $V$  est une fonction de Voigt, avec une lorentzienne et une gaussienne de PLMH  $\Gamma_{XL}$  et  $\Gamma_{XG}$ , centrées à une énergie  $E_X$ .  $G$  est une gaussienne de PLMH  $\Gamma_G$ .

Ainsi, les paramètres de l'équation 2.4 ont été ajustés pour suivre les courbes expérimentales. Nous voyons à la figure 2.2, où l'on a reporté les spectres de certains échantillons, que la correspondance est excellente. Les résultats des paramètres

optimisés sont présentés dans le tableau 2.1.

Ajoutons que dans le cas simplifié où les corrélations *électron-trou* ne seraient pas tenues en compte (le terme gauche de l'équation 2.4 disparaît), seule la composante du continuum contribuera au coefficient d'absorption (le terme droit de l'équation 2.4). Ainsi, près de l'énergie de la bande interdite, avec  $z \gg 1$ ,  $\alpha$  aurait une dépendance tel que  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$  et nous retombons sur la relation bien connue reliant  $\alpha$  et  $E$ .

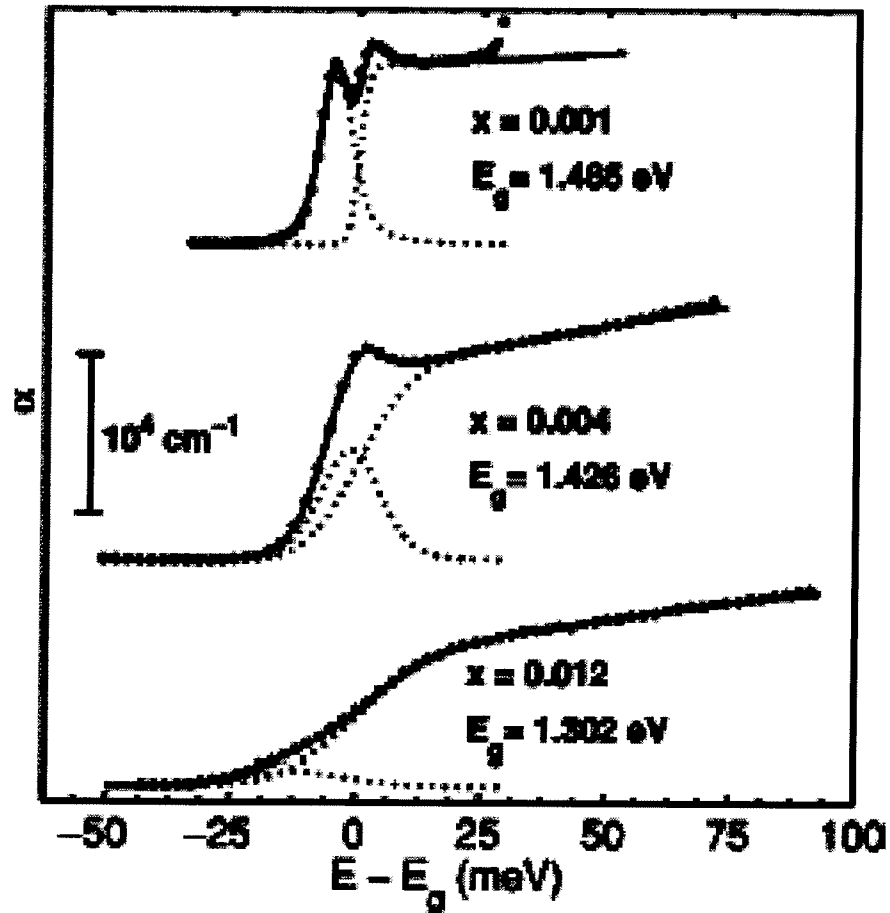


FIG. 2.2: Spectres d'absorption de quelques échantillons de GaAsN avec modèle théorique (équation 2.4), figure tirée de la référence [10].

TAB. 2.1: Quelques caractéristiques des échantillons à partir de mesures d'absorption.

Échantillon	$x$ ( $\sigma \sim 5\%$ )	$E_X$ (eV)	$\Gamma_{XG}$ (meV)	$E_g$ (eV)	$\Gamma_G$ (meV)	$R^*$ (meV)
GaAsN9	0.0004	1.501	$< 2$	1.505 <sup>†</sup>		
GaAsN10	0.0010	1.482	4	1.486	3.1	$> 4$
	0.0018	1.464	5	1.466	6.8	1.6
	0.0043	1.425	10	1.426	15	2.3
	0.0072	1.374	25	1.376	16	1.4
	0.0119	1.292	18	1.302	21	1.6

Nous remarquons que les informations concernant l'échantillon GaAsN6 ne figurent pas dans le tableau 2.1. En fait, le spectre d'absorption de cet échantillon ne montre aucun changement par rapport à celui du GaAs. Par contre, il sera possible de voir plus loin des mesures de PLE qui montrent clairement que l'exciton de cet échantillon se situe à environ 1.509 eV. De plus, pour l'échantillon GaAsN9, aucune information concernant le continuum n'a pu être tirée à cause de la proximité au niveau de l'absorption de la couche de GaAsN et de GaAs.

### 2.3.2 Mesures de la concentration d'azote

Nous pouvons à présent observer à la figure 2.3 les spectres des concentrations d'azote en fonction de la profondeur dans nos échantillons, pris par la méthode SIMS. Nous voyons donc que la concentration d'azote semble relativement uniforme dans les échantillons GaAsN6 et GaAsN9. Par contre, l'échantillon GaAsN10 comporte clairement deux régions distinctes. Cela peut justement expliquer le fait que le spectre d'absorption de cet échantillon montrait un doublet excitonique. Nous allons juste-

<sup>†</sup>Obtenu en fixant  $R^*=4.2$  meV.

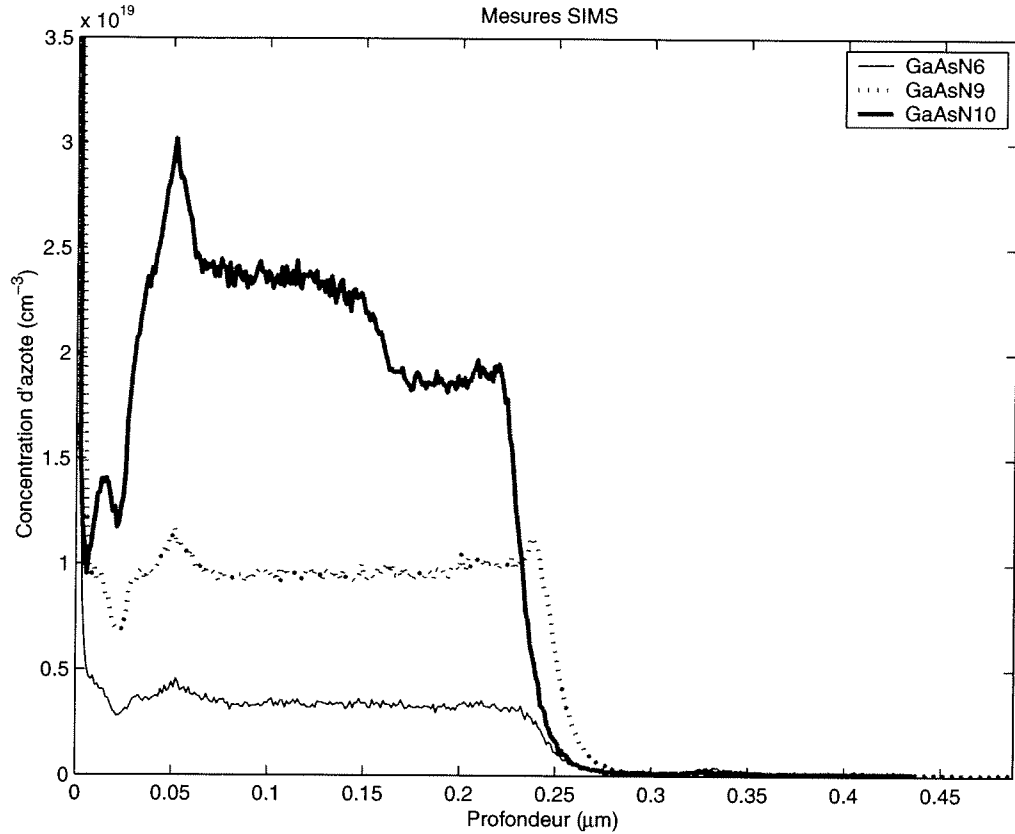


FIG. 2.3: Concentration d'azote des différents échantillons en fonction de la profondeur.

ment vérifier si les deux paliers de concentration d'azote peuvent correspondre au doublet observé en absorption. À partir du spectre SIMS de l'échantillon en question à la figure 2.3, nous avons déterminé les concentrations d'azote dans chaque palier. Nous avons obtenu des concentrations approximatives de  $1.85 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et de  $2.34 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , soit  $x = 0.096\%$  et  $0.12\%$ . À partir du spectre d'absorption cette fois-ci, nous avons que les pics du doublet se situent à  $1.482 \text{ eV}$  et à  $1.488 \text{ eV}$ . Référons-nous à présent à la figure 2.4, où nous avons montré le décalage expérimental de l'exciton ( $\Delta E_X = E_X(0) - E_X(x)$ ) pour différents échantillons, de différentes concentrations d'azote. Nous remarquons alors que les données de l'échantillon GaAsN10 sont tout à fait compatibles avec celles des autres échantillons du tableau 2.1. Cela signifie donc

que les concentrations des deux paliers de l'échantillon GaAsN10 peuvent aisément expliquer la présence du doublet dans la mesure d'absorption de cet échantillon-là.

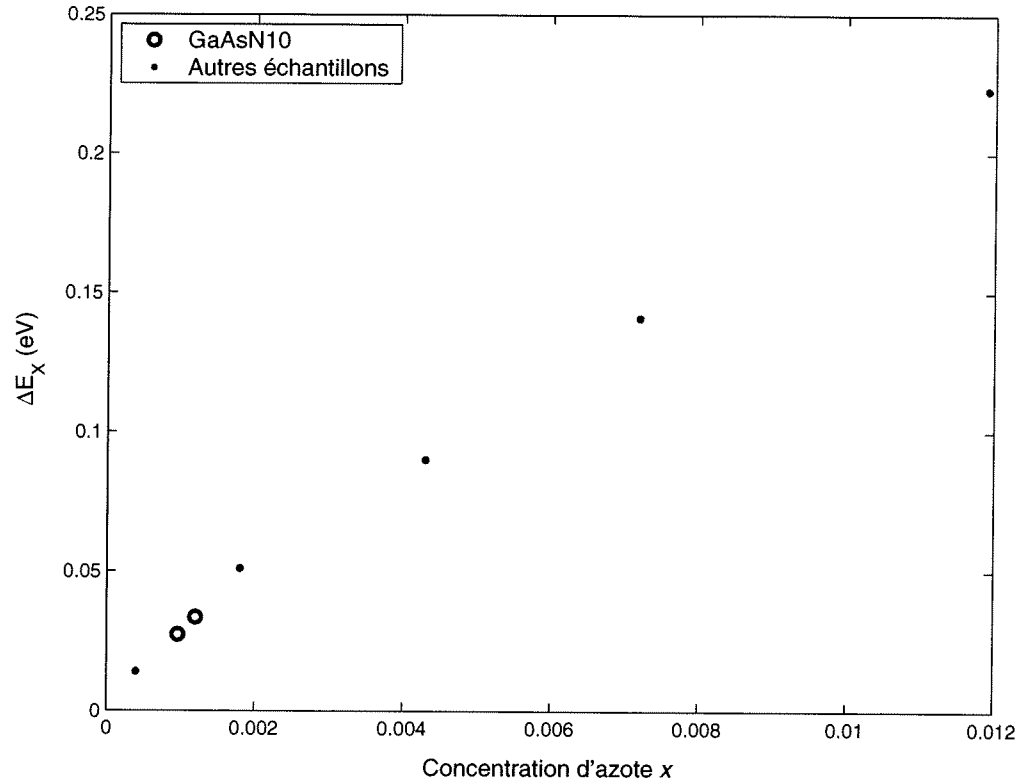


FIG. 2.4: Décalage expérimental de l'exciton  $\Delta E_X = E_X(0) - E_X(x)$ , en fonction de la concentration d'azote  $x$ .

Maintenant que les principales caractéristiques techniques sont présentées, nous pouvons entamer notre recherche sur les composés GaAsN. Les chapitres qui suivent seront donc consacrés à l'étude spectroscopique de ces composés.

## CHAPITRE 3

### MESURES DE PL ET DE PLE

Le présent chapitre décrira nos premiers résultats expérimentaux. Nous entamerons donc ce chapitre par une brève présentation du composé GaAs. De cette façon, nous pourrons comparer nos résultats sur le GaAsN avec ceux sur le GaAs et nous analyserons toutes les émissions provenant de nos échantillons de GaAsN par des mesures de PL et de PLE.

#### 3.1 Brève présentation du semi-conducteur GaAs

Le composé binaire GaAs est certainement un des semi-conducteurs les plus utilisés et les mieux connus. Il est donc évident que la fabrication du composé ternaire GaAsN a découlé du succès technologique et physique du GaAs. Il sera donc important de présenter certaines des propriétés du GaAs, puisque c'est par comparaison avec celles-ci que les données du GaAsN pourront être traitées.

Nous allons commencer par définir quelques notions propres à notre sujet de recherche. Nous allons expliquer ce qu'est la photoluminescence (PL), la photoluminescence excitée (PLE) et la photoluminescence résolue dans le temps (PLRT). Nous allons ensuite définir ce qu'est un exciton libre et un exciton lié. Finalement, nous distinguerons les recombinaisons de type excitoniques des recombinaisons impliquant une impureté, soit les recombinaisons électron-accepteur ( $e, A$ ) et donneur-accepteur ( $D, A$ ). Ajoutons qu'il nous est important de bien clarifier ces notions puisqu'elles

seront utilisées tout au long de ce document.

Commençons par définir la photoluminescence. Lors d'une excitation énergétique suffisante dans un semi-conducteur, il y a création de trous et d'électrons ou de paires électron-trou, dites excitons. Ces particules peuvent alors relaxer, puis réémettre en se recombinant. Ce processus s'appelle la luminescence. De plus, lorsque l'excitation se fait par absorption de photons, cela s'appelle de la photoluminescence (PL). Ainsi, un spectre de photoluminescence est un spectre où l'on mesure l'intensité de la photoluminescence récoltée en fonction de la longueur d'onde de détection.

En photoluminescence excitée (PLE), nous pouvons sonder un niveau d'énergie en particulier. Ainsi, en gardant la longueur d'onde de détection constante et en balayant la longueur d'onde de l'excitation laser, nous arrivons à déterminer les processus débouchant à l'émission sondée.

La photoluminescence résolue dans le temps (PLRT) nous donne aussi de l'information sur un niveau d'énergie en particulier. Ainsi, en utilisant cette fois-ci un laser pulsé, nous arrivons à mesurer l'intensité de la photoluminescence, à une énergie donnée, en fonction du temps. Nous arrivons de cette façon à associer un temps de vie à chaque émission.

Nous pouvons à présent distinguer les excitons libres des excitons liés. Un exciton libre peut être vu comme une quasi-particule libre dans le semi-conducteur, composée d'un électron et d'un trou, reliés par la force coulombienne. Mais précisons qu'un exciton libre est plus véritablement un état collectif, soit une onde de polarisation. De l'autre côté, un exciton lié est plus simplement une paire électron-trou, attachée

à une impureté par un potentiel attractif.

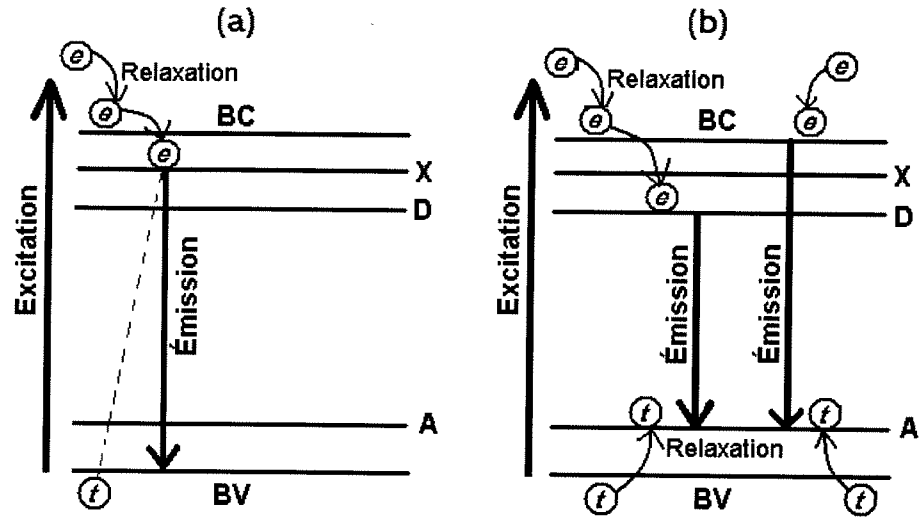


FIG. 3.1: Schémas de relaxation et de recombinaison (a) par voie excitonique et (b) par voie  $(e, A)$  et  $(D, A)$ , après excitation d'une paire électron-trou ( $e-t$ ). Ici, les niveaux  $X$ ,  $D$  et  $A$  représentent les niveaux de l'exciton, des donneurs et des accepteurs dans la bande interdite. Les différences d'énergie ne sont pas proportionnelles.

Finalement, nous pouvons présenter les schémas de relaxation et de recombinaison par voie excitonique et par voie  $(e, A)$  et  $(D, A)$  à la figure 3.1. Dans le premier cas, remarquons que plusieurs recombinaisons sont possibles si l'exciton est lié à une impureté.

Maintenant que les notions de base sont exposées, nous pouvons examiner le cas particulier du GaAs. Remarquons tout d'abord que l'impureté la plus répandue dans les composés GaAs fabriqués par MOCVD est le carbone. Nous utiliserons donc le symbole  $C$  pour parler de cet atome, jouant souvent le rôle de l'accepteur dans les recombinaisons  $(e, A)$  et  $(D, A)$ . À la figure 3.2, nous avons présenté un spectre standard de PL du GaAs où nous avons identifié les différentes structures. Nous voyons donc les composantes excitoniques, dans l'encadré, à  $\sim 1.514$  eV et

les recombinaisons  $(e, C)$ ,  $(D, C)$  à  $\sim 1.493$  eV. Précisons que l'exciton libre est caractérisé par un creux et non un pic. Comme nous venons de le voir plus haut, un exciton libre est une onde de polarisation et pas simplement une paire électron-trou. Ainsi, lorsqu'un photon crée un exciton, l'interaction des deux est connue comme étant un état couplé, appelé polariton excitonique. À cause de l'indice de réfraction élevé qui leur est associé, ils seront majoritairement confinés dans le cristal et seront donc moins observés en luminescence. Si le polariton est inélastiquement diffusé, il y aura photoluminescence à une énergie différente. De cette façon, nous voyons clairement qu'à cette position énergétique, il y aura un creux de luminescence [33].

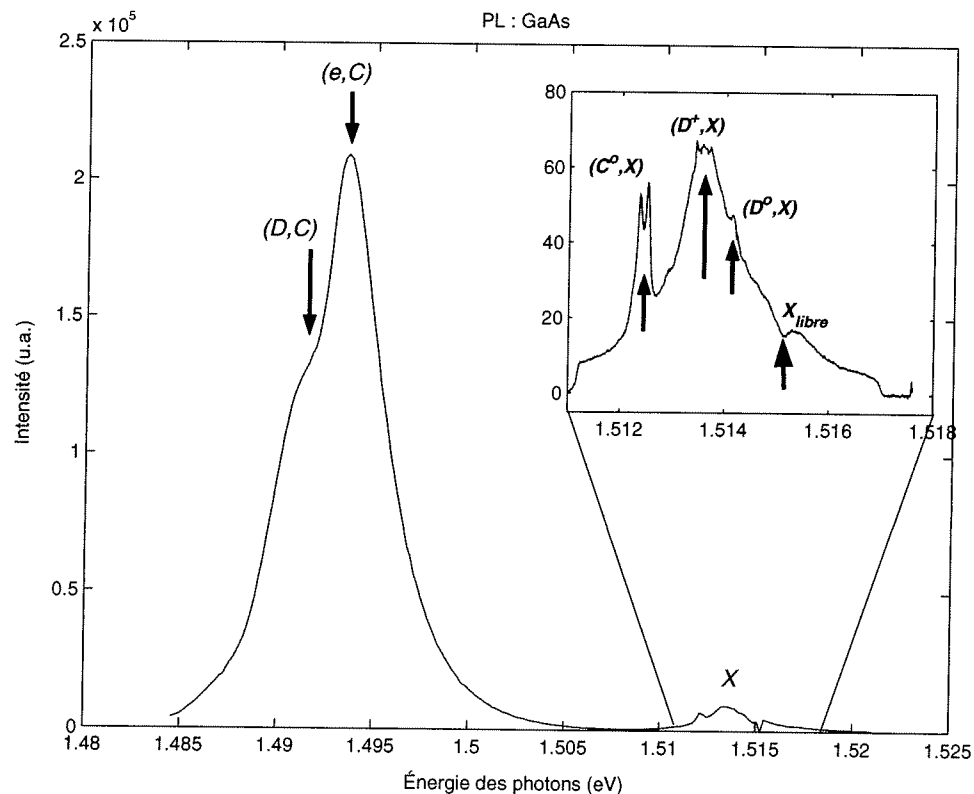


FIG. 3.2: Spectre standard de PL du GaAs,  $T = 7$  K. L'encadré montre les recombinaisons impliquant un exciton ( $X$ ). Les symboles  $C$  et  $D$  font référence aux impuretés (carbone et donneur).

Aussi, dans le tableau 3.1, nous avons présenté certaines propriétés importantes

du GaAs.

TAB. 3.1: Informations utiles sur le GaAs.

$E_g$ (à 2 K)	1.5192 eV
$E_{X-libre}$ (à 2 K)	1.515 eV
$E_{liaison-Donneurs}$	5.72 meV
$E_{liaison-Accepteurs}$ (meV)	C :27.0 Si :34.8 Zn :30.7
$E_{phonon-LO}$	35.4 meV

### 3.1.1 L'émission $(e, C)$ , $(D, C)$ dans le GaAs

Nous allons à présent analyser la composante  $(e, C)$ ,  $(D, C)$  dans le GaAs. Cette émission est bien connue, mais il sera grandement utile de mieux la comprendre puisqu'elle sera comparée à une émission apparaissant dans le GaAsN.

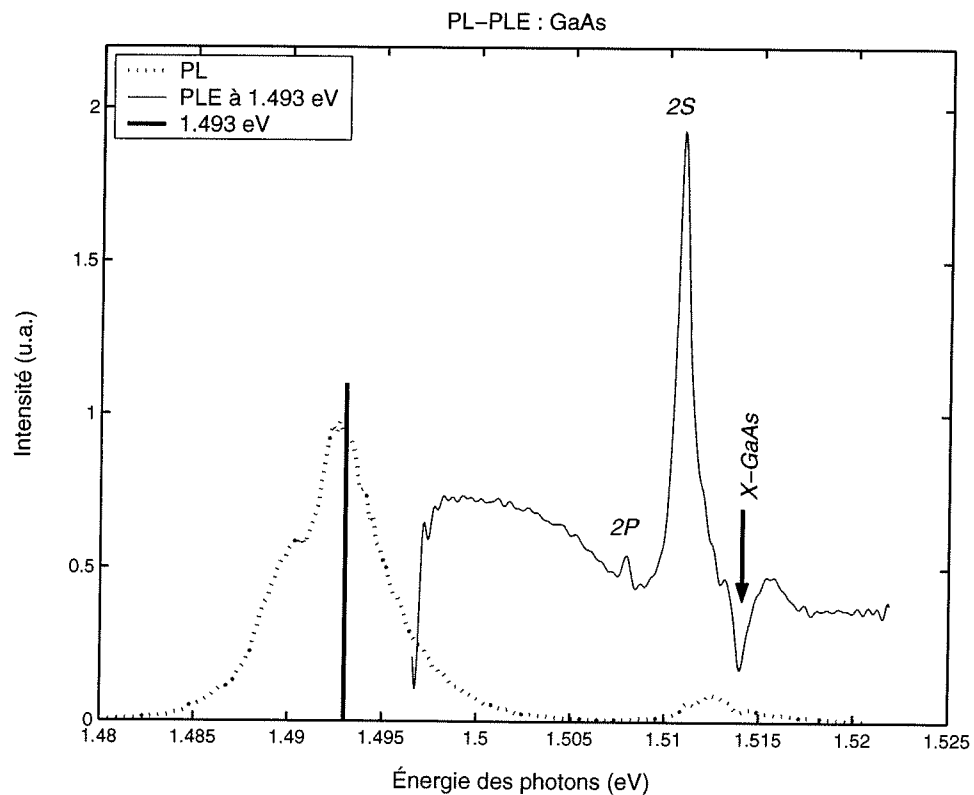


FIG. 3.3: PL et PLE typique sur la bande à 1.493 eV dans le GaAs.

À la figure 3.3, nous présentons une PL et une PLE sur la bande à 1.493 eV pour l'échantillon de GaAs. L'allure générale de cette PLE est très typique des recombinaisons  $(e, C)$ ,  $(D, C)$  dans le GaAs : un creux à la position de l'exciton ( $\sim 1.514$  eV) et des pics résonants à 18 meV ( $2S$ ) et à 15 meV ( $2P$ ) de la détection. Pour les creux excitoniques, remarquons que les recombinaisons  $(e, C)$  et  $(D, C)$  requièrent des électrons et des trous libres. Or, comme nous l'avons vu dans la section précédente, la création d'excitons ne peut déboucher sur la création d'électrons et de trous libres. Nous constatons aussi que les résonances en PLE sur cette bande sont en accord avec la théorie de la photoluminescence sélective, bien connue pour le carbone dans le GaAs [34]. Afin de comprendre ce qui se passe réellement pour les pics résonants, référons-nous à la figure 3.4 : en excitant sélectivement, en dessous de l'énergie de la bande interdite du GaAs, nous arrivons à créer un électron sur un donneur et un trou sur un accepteur, avec le trou dans un état excité. Nous créons ainsi des paires avec des trous dans le premier état excité (l'état  $2P$ ), à une distance  $R_1$  des électrons, et d'autres trous dans le deuxième état excité (l'état  $2S$ ), à une distance  $R_2$  des électrons. Les trous relaxent rapidement vers l'état fondamental  $1S$ , puis se recombinent radiativement avec les électrons.

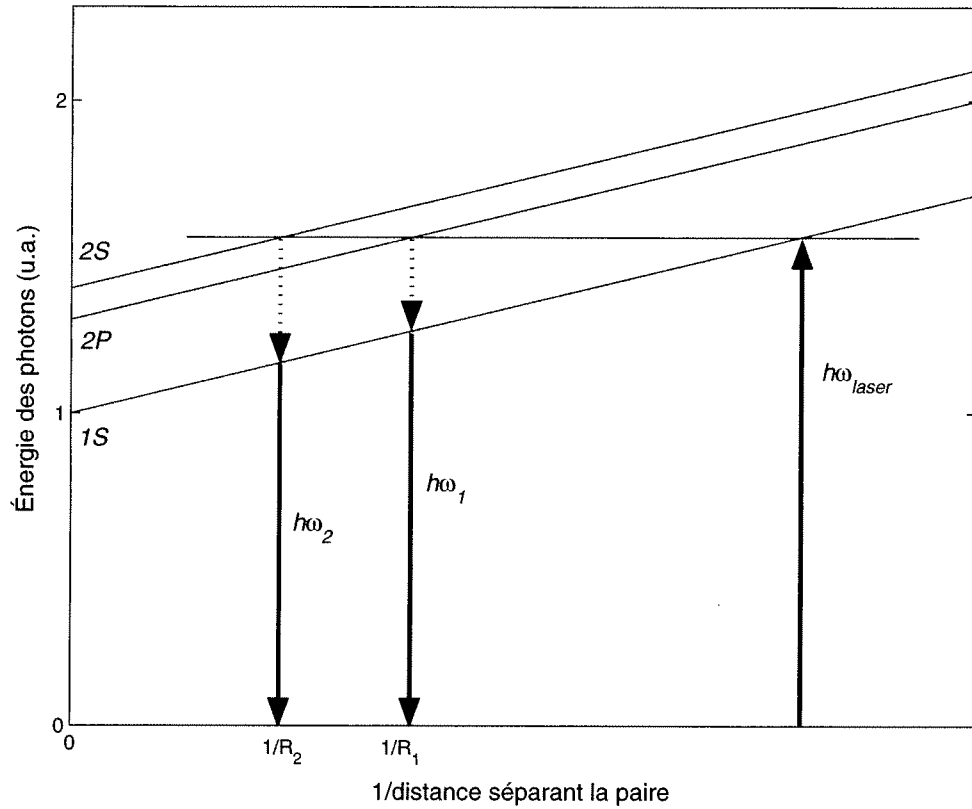


FIG. 3.4: Schématisation d'une photoluminescence sélective.

L'énergie requise pour créer cette paire sera :

$$E_{laser} = E_g - E_A^* - E_D + e^2/\epsilon R + J^*(R) \quad (3.1)$$

- $E_{laser}$  est l'énergie requise pour créer la paire.
- $E_g$  est l'énergie de la bande interdite.
- $E_A^*$  est l'énergie du trou excité par rapport à la bande de valence.
- $E_D$  est l'énergie de l'électron par rapport à la bande de conduction.
- $e^2/\epsilon R$  est l'attraction coulombienne des centres ionisés, à une distance  $R$  l'un de l'autre.
- $J^*(R)$  est l'interaction des fonctions d'onde du donneur et de l'accepteur excité.
- \* représente un état excité.

L'énergie de la lumière émise par la recombinaison radiative de la paire, après relaxation du trou, sera donnée par :

$$E_{\text{émise}} = E_g - E_A - E_D + e^2/\epsilon + J(R) \quad (3.2)$$

Ainsi, la différence d'énergie entre la lumière émise et le laser sera :

$$\Delta E = (E_A^* - E_A) + [J^*(R) - J(R)] \quad (3.3)$$

Avec une distance suffisamment grande entre le donneur et l'accepteur,  $J^*(R)$  et  $J(R)$  vont tendre tous deux vers zéro, et à la limite,  $\Delta E$  sera simplement la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états excités du trou sur l'accepteur. Cette approximation serait vraie si la concentration de donneurs et d'accepteurs était faible, puisqu'une faible densité d'impuretés impliquerait une relativement grande distance entre les donneurs et les accepteurs. L'estimation de la concentration des impuretés est justement le prochain sujet que nous allons aborder. Mais avant cela, précisons à nouveau que les données sur les spectres de GaAs sont très importantes puisque c'est en comparant celles-ci avec nos mesures sur le GaAsN que l'on pourra déduire certaines informations.

### 3.2 Estimation de la concentration de carbone

L'impureté la plus répandue dans nos échantillons est probablement le carbone. Remarquons tout d'abord que cet atome joue certainement un rôle d'accepteur, mais qu'il peut aussi bien servir de donneur. Ainsi, une partie des émissions provient jus-

tement de sa présence, comme nous venons de le voir dans la section précédente. Il peut donc être fort utile d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de la concentration de cette impureté. Il nous sera possible alors de dire si cette impureté nuit ou non à d'autres émissions. Pour cela, nous avons utilisé une technique d'analyse non destructrice, décrite par Z.H. Lu et *coll.*, reliant le rapport des densités d'accepteurs et de donneurs  $N_A/N_D$ , au rapport des intensités excitoniques intégrées  $I(A^\circ, X)/I(D^\circ, X)$  [35] :

$$\frac{N_A}{N_D} = 0.89r_x - 0.06 \quad (3.4)$$

où

$$r_x = \frac{I(A^\circ, X)}{I(D^\circ, X)} \quad (3.5)$$

De plus,  $N_A$  peut être déterminé, à un facteur 2 près, à partir de la relation qui suit :

$$N_A = 10^{14}I_A \quad (3.6)$$

où  $I_A$  est l'intensité de l'émission  $(D, A)$ , normalisée par l'intensité de l'exciton lié à partir d'un spectre à faible résolution.

Nous allons à présent estimer la concentration de carbone par la méthode décrite ci-haut. Le symbole  $C$  sera alors utilisé pour décrire l'accepteur carbone. Nous avons donc pris les spectres de photoluminescence qu'il nous fallait pour estimer cette concentration. Il est à noter que cette mesure a été effectuée sur l'échantillon à 0% d'azote et nous considérerons qu'elle peut être étendue aux autres échantillons puisque les échantillons étaient fabriqués en série et que l'échantillon de GaAs (cru

par MOCVD) faisait partie de la même série que les échantillons dont il est question dans cette recherche.

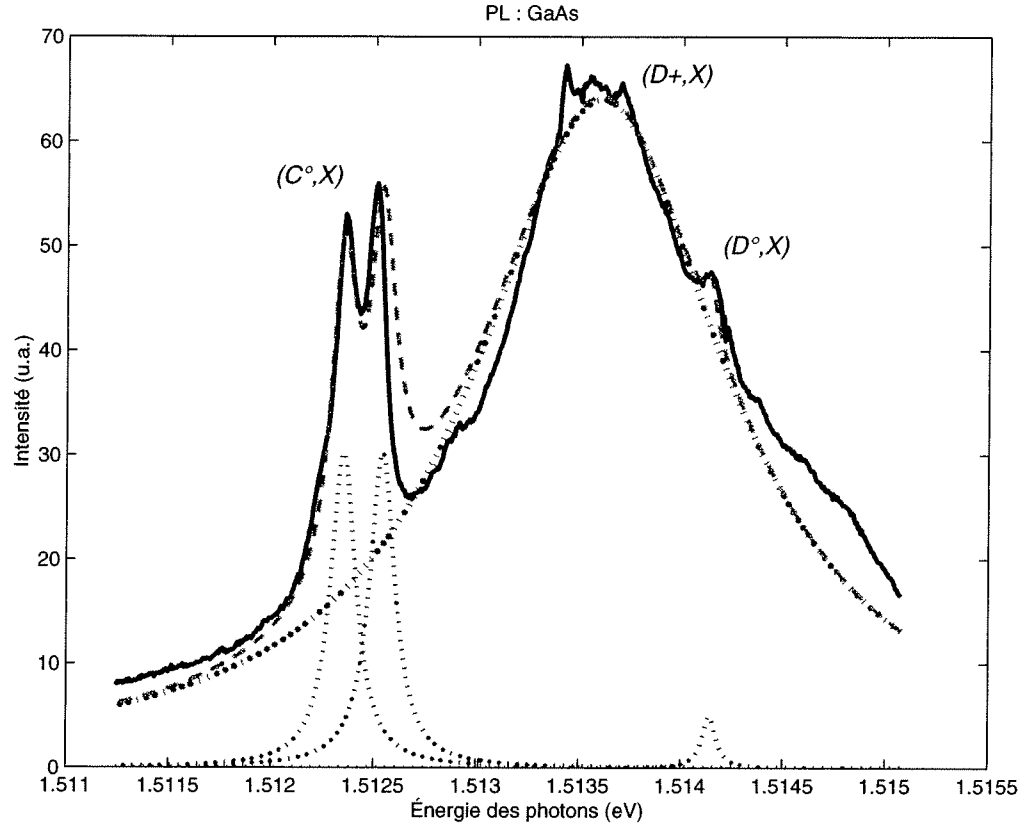


FIG. 3.5: Composantes excitoniques du GaAs. Données expérimentales (courbe pleine(-)) et modèle théorique (courbe discontinue(- -)) composé de quatre lorentziennes (courbes pointillées( $\cdots$ )). Les symboles  $X$ ,  $C$  et  $D$  font respectivement référence à l'exciton, à l'accepteur carbone et au donneur.

Un premier spectre, rapporté à la figure 3.5, pris à l'aide de la caméra CCD, en haute résolution, montre les différentes composantes excitoniques dans le GaAs. Nous avons ajusté l'énergie du laser de telle façon à exciter directement l'exciton lié au niveau  $N = 2$  afin de maximiser les émissions des excitons à  $N = 1$ . Nous voyons facilement que la composante  $(C^\circ, X)$  est plus importante que la composante  $(D^\circ, X)$ . Nos échantillons sont clairement de type  $p$ . Afin d'estimer le rapport entre ces intensités, nous avons ajusté par minimisation de  $\chi^2$  quatre lorentziennes à notre

spectre : une pour chacune des composantes  $(D^+, X)$  et  $(D^0, X)$ , et deux pour le doublet  $(C^0, X)$ . Le rapport entre les intensités intégrées  $r_x$ , était d'approximativement 22. Sachant à présent que  $r_x$  est relié au rapport des densités  $N_C/N_D$  par la relation 3.4, nous trouvons que ce rapport vaut 20. Finalement,  $I_C$  est déterminé à partir de la figure 3.6 et vaut dans notre cas environ 15. Grâce à présent à la relation 3.6 reliant  $N_C$  et  $I_C$ , nous trouvons que  $N_C$  vaut  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Finalement, à partir de ce résultat et du rapport des densités d'impuretés estimé à 20, nous trouvons que  $N_D$ , lui, vaut environ  $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Ces concentrations semblent tout à fait raisonnables. Ainsi, nous pouvons certifier que nos échantillons sont de haute qualité puisque la présence d'excitons libres en témoigne et que cette estimation de la concentration de carbone le confirme.

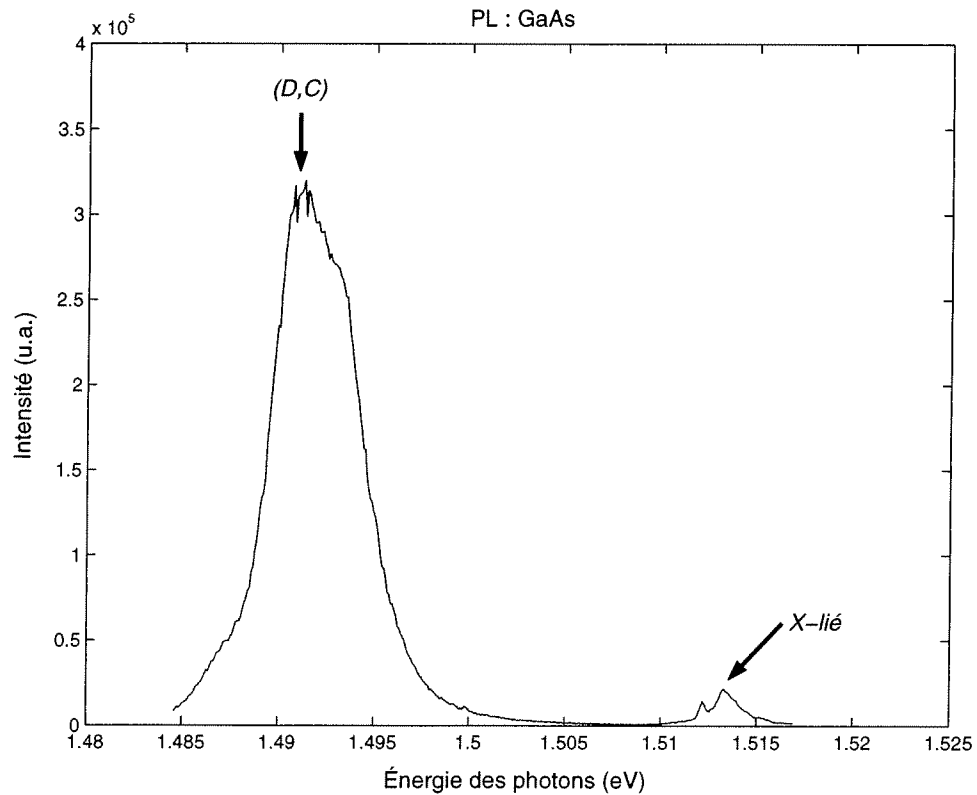


FIG. 3.6: Comparaison des intensités de l'émission  $(D, C)$  et de celle de l'exciton lié du GaAs.

Ces résultats peuvent nous être fortement utiles : la concentration d'azote est certes beaucoup plus grande que celle du carbone, mais la concentration des amas d'azote pourrait être comparable à celle des impuretés. Comme nous l'avons vu à la section 1.2, les seuls états NN pouvant être détectés par nos mesures de photoluminescence sont ceux reliés aux paires  $m = 1$  et  $m = 4$ . Des calculs théoriques effectués par M. Côté, à l'Université de Montréal, donnent une concentration de paires  $m = 1$  ou 4 d'environ  $4.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dans le GaAsN9 et d'environ le double dans le GaAsN10, ce qui reste plus important que la concentration de carbone. Ainsi, une émission provenant de ces états NN ne devrait pas être masquée par les émissions dues au carbone.

Maintenant que les principales caractéristiques de nos échantillons sont connues, nous pouvons commencer à présenter nos premières mesures de photoluminescence.

### 3.3 Spectres typiques de photoluminescence des échantillons de GaAsN

Pour débiter notre étude des composés GaAsN, nous avons pris des spectres de photoluminescence sur nos trois échantillons. Cette mesure nous a donné une idée générale pour chacun d'eux. Comme on peut le voir à la figure 3.7, les trois échantillons présentent une composante excitonique du GaAs à  $\sim 1.514 \text{ eV}$ , une bande de recombinaisons  $(e, C)$ ,  $(D, C)$  dans le GaAs à  $\sim 1.493 \text{ eV}$ , et, dans le cas des deux échantillons les plus concentrés, une nouvelle bande, plus basse en énergie (à  $1.478 \text{ eV}$  pour le GaAsN9 et à  $1.458 \text{ eV}$  pour le GaAsN10). Au cours des prochaines sections, nous allons donc clarifier toutes ces émissions, en mettant évidemment l'emphasis sur les nouvelles bandes, présentes dans les échantillons GaAsN9 et GaAsN10.

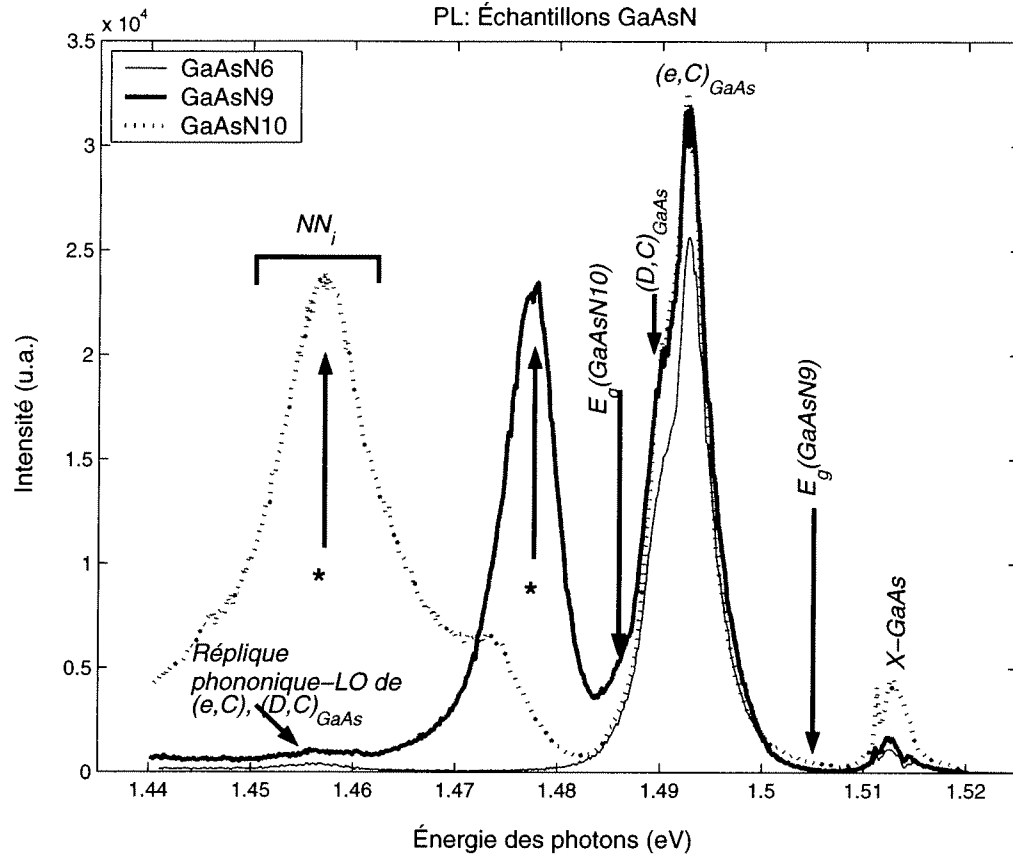


FIG. 3.7: Mesures typiques de PL pour les trois échantillons de GaAsN,  $E_{laser} = 1.55$  eV,  $T = 8$  K. La plage où se trouvent les hypothétiques états NN est désignée par un crochet. Les nouvelles bandes sont désignées par une étoile.

La position de énergie de la bande interdite de ces deux échantillons a été placée dans cette figure en guise de repère (1.505 eV pour le GaAsN9 et 1.486 eV pour le GaAsN10). Aussi, la plage hypothétique des émissions NN est désignée par un crochet et les nouvelles bandes par une étoile.

Pour bien connaître nos échantillons, nous avons décidé de clarifier toutes les émissions et d'en tirer le maximum d'information. Des PLE ont donc d'abord été effectuées sur la bande commune à 1.493 eV. Puisque cette bande a été étudiée dans l'échantillon de GaAs à la section 3.1.1 et que les différentes caractéristiques qui lui sont associées sont bien connues, nous allons vérifier que la signature du carbone

pour cette bande est bien reproduite dans nos échantillons de GaAsN. Nous avons donc effectué des PLE sur cette bande pour nos trois échantillons et les résultats sont tout à fait compatibles avec cette signature. Nous pouvons le noter à la figure 3.8 pour le GaAsN9 : des creux aux positions des excitons, soit à 1.514 eV (X-GaAs) et à 1.501 eV (X-GaAsN), comme expliqué précédemment, et des pics résonants à 18 meV et à 15 meV de la détection. Ainsi, par ces mesures de PLE, il est clair que les transitions qui contribuent à cette bande dans nos échantillons sont toutes d'origine connue et qu'il n'y a aucune contribution de type NN.

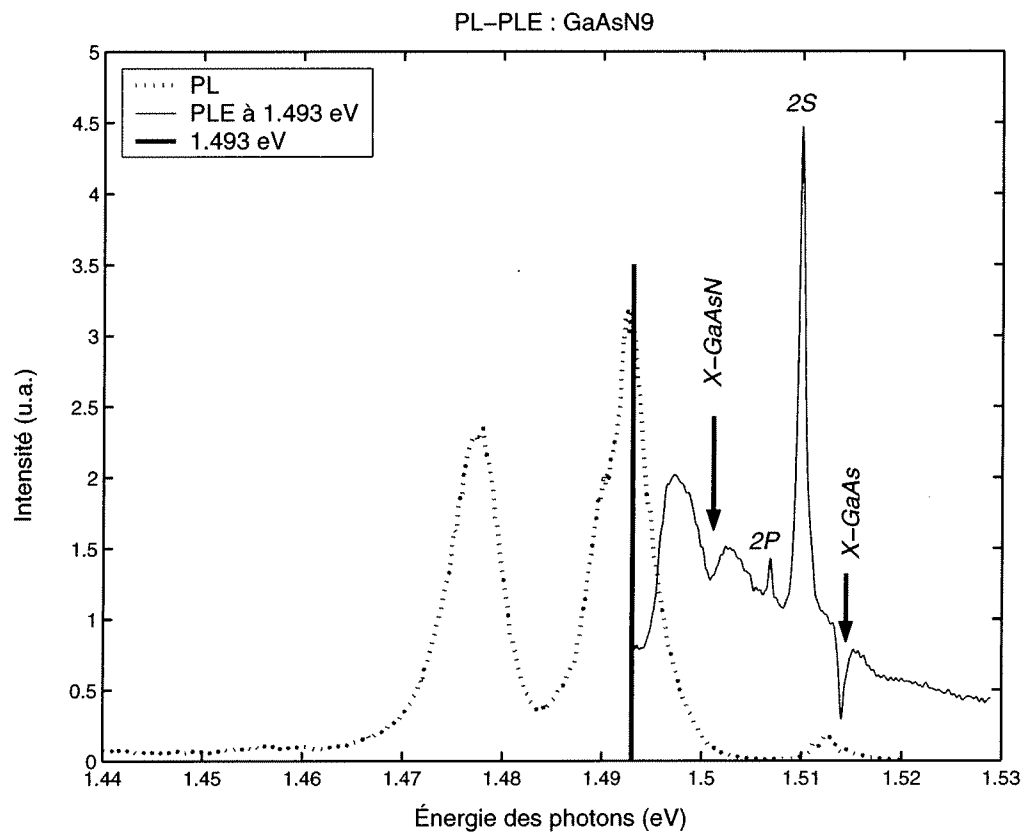


FIG. 3.8: PL et PLE sur la bande à 1.493 eV dans le GaAsN9,  $T = 8$  K.

Revenons à l'équation 3.3 où nous avons vu que la différence  $\Delta E$  entre le laser et la lumière émise est constante. Nous avons pu le vérifier de deux façons sur un des échantillons (GaAsN9) : en changeant la longueur d'onde de détection sur le spectromètre pour différentes PLE (figure 3.9), ou en variant la longueur d'onde d'excitation du laser pour différentes PL (figure 3.10).

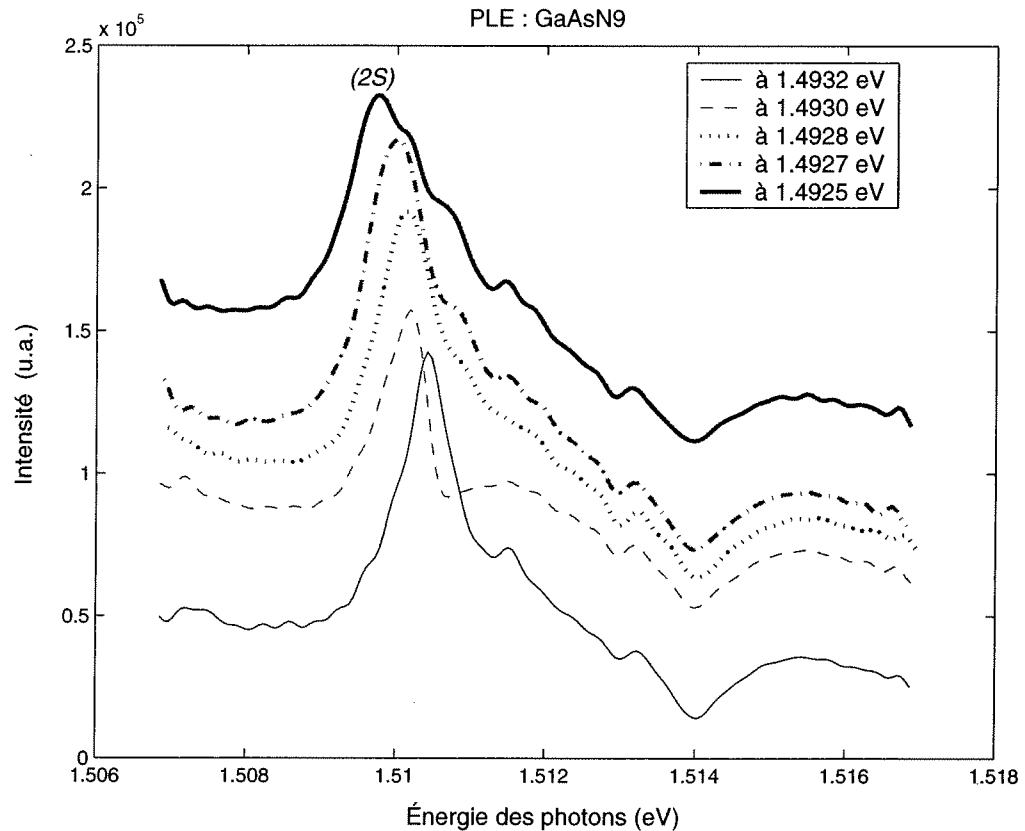


FIG. 3.9: PLE prises à différentes énergies de détection sur l'échantillon GaAsN9, montrant le décalage énergétique du pic 2S.

D'un côté (figure 3.9), en changeant la longueur d'onde sur le spectromètre pour différentes PLE, les pics de résonance se déplacent exactement de la même énergie que le changement d'énergie de la détection. Ainsi, la différence entre l'énergie de la lumière laser et celle de l'émission est constante. Nous captions alors les émissions provenant des cascades  $2S \rightarrow 1S$  (18 meV de la détection) et  $2P \rightarrow 1S$  (15 meV de

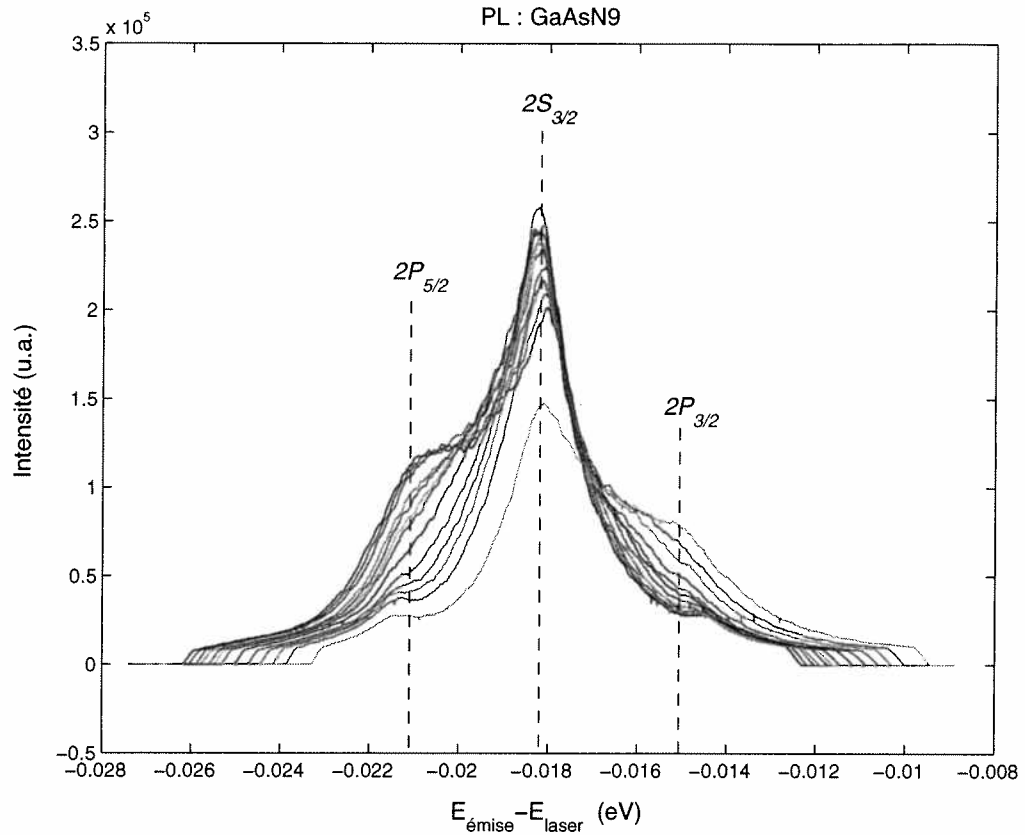


FIG. 3.10: PL prises à différentes énergies d'excitation laser sur l'échantillon GaAsN9.

la détection), dites  $2S$  et  $2P$  respectivement.

De l'autre côté (figure 3.10), en changeant la longueur d'onde d'excitation du laser entre les différentes PL, les pics d'émission se déplacent exactement de la même énergie que le laser. Cette différence d'énergie entre le laser et les pics PL est de 15 meV, 18 meV et 21 meV. D'après la référence [34], pour le carbone, les différences entre les niveaux excités  $2P_{3/2}$ ,  $2S_{3/2}$  et le niveau  $1S$  sont respectivement de 15.1 meV et 18.5 meV.

Ainsi, la bande située à 1.493 eV, associée à la présence de carbone dans le GaAs est bien comprise et les résultats que nous avons obtenus sont tout à fait en accord avec la théorie.

Il peut être intéressant de noter la position des excitons de certains des composés GaAsN à l'aide de mesures semblables en PLE (figure 3.11, tableau 3.2) et de les comparer avec celles du tableau 2.1. Nous voyons alors que pour l'échantillon GaAsN6, les mesures de PLE nous ont certainement donné une estimation que les mesures d'absorption n'avaient pu donner et que pour l'échantillon GaAsN9, les résultats sont tout à fait équivalents. Par contre, l'exciton du GaAsN10 se trouvant à plus basse énergie que la détection, il nous était impossible de le voir avec cette mesure.

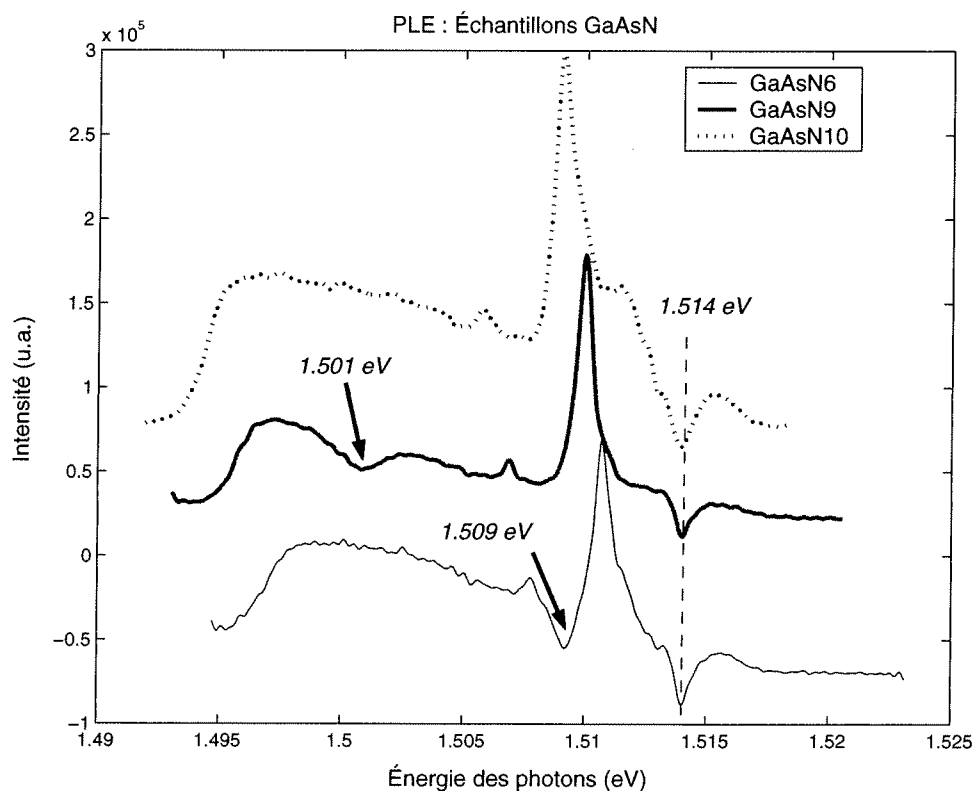


FIG. 3.11: PLE prises sur la bande à 1.493 eV montrant les excitons des échantillons de GaAsN.

TAB. 3.2: Quelques caractéristiques des échantillons à partir de mesures de PLE.

Échantillon	$x$	$E_X$ (eV)
<i>GaAsN6</i>	0.0002	1.509
<i>GaAsN9</i>	0.0004	1.501

### 3.4 Les émissions reliées aux amas d'azote (NN)

Nous allons à présent tenter de faire ressortir les émissions NN, qui avaient initialement motivé notre recherche. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les émissions reliées aux doublets ou triplets d'azote sont caractérisées par des pics fins, fixes en énergie indépendamment de la concentration d'azote. L'énergie de ces états est fixe puisque chaque amas est optiquement actif (il a un niveau associé dans la bande interdite), et que la concentration n'influence que l'intensité des émissions. Il est certain qu'à de grandes concentrations ( $x \geq 0.24\%$  dans le GaPN [30]), il y a chevauchement des états et la structure fine des pics est perdue.

Pour la présente recherche, nous avons justement tenté d'étudier ces émissions NN par des mesures optiques. Les premières mesures de PL sur nos différents échantillons n'ont montré aucune présence attribuable à ces états-là. Les seules émissions fixes en énergie d'un échantillon à l'autre sont les émissions reliées à la présence du carbone et qui ont été clarifiées dans la section 3.1.1 et 3.3. Ainsi, afin de souligner une quelconque de ces émissions fines, nous avons réalisé des mesures de photoluminescence en variation d'intensité d'excitation. En excitant à de plus grandes intensités, le nombre de porteurs se trouve à être augmenté, mais le nombre d'impuretés, lui, reste constant. Cette action peut donc faire ressortir

et même favoriser les émissions intrinsèques, dont font partie les émissions NN. Nous avons aussi effectué des mesures de photoluminescence sélective à l'énergie de l'exciton de GaAsN. Il est à noter que ces manipulations ont été effectuées sur les échantillons GaAsN9 et GaAsN10, mais que l'emphase a surtout été mise sur l'échantillon GaAsN9, échantillon montrant un changement significatif par rapport au GaAs, mais contenant la plus petite concentration d'azote, donc le moins complexe à étudier.

### 3.4.1 L'échantillon GaAsN9 ( $x = 0.04\%$ )

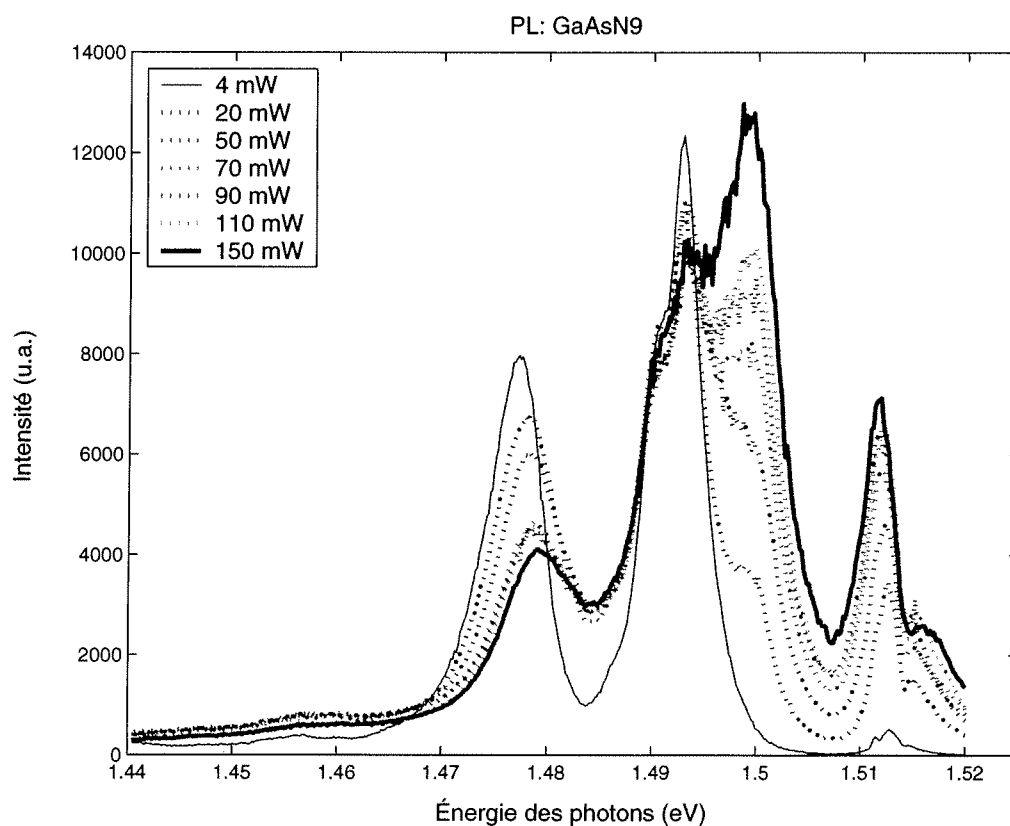


FIG. 3.12: PL en variation d'intensité d'excitation, normalisées par la puissance d'excitation, échantillons GaAsN9.

En nous référant à la figure 3.12, représentant les PL à différentes intensités d'excitation sur l'échantillon GaAsN9, nous constatons qu'un seul pic émerge à la

suite de cette excitation en intensité. Ce pic, situé à 1.500 eV, se trouve approximativement à la position de l'énergie de l'exciton de cet échantillon (voir tableau 2.1). Une mesure de PLE sur ce pic confirme effectivement la nature excitonique de cette émission (figure 3.13). Ainsi, même en excitant à de très grandes intensités, aucune émission reliée aux amas d'azote n'apparaît. Ce premier résultat concernant les états NN semble clairement indiquer qu'il n'existe pas d'émissions de la sorte dans nos échantillons.

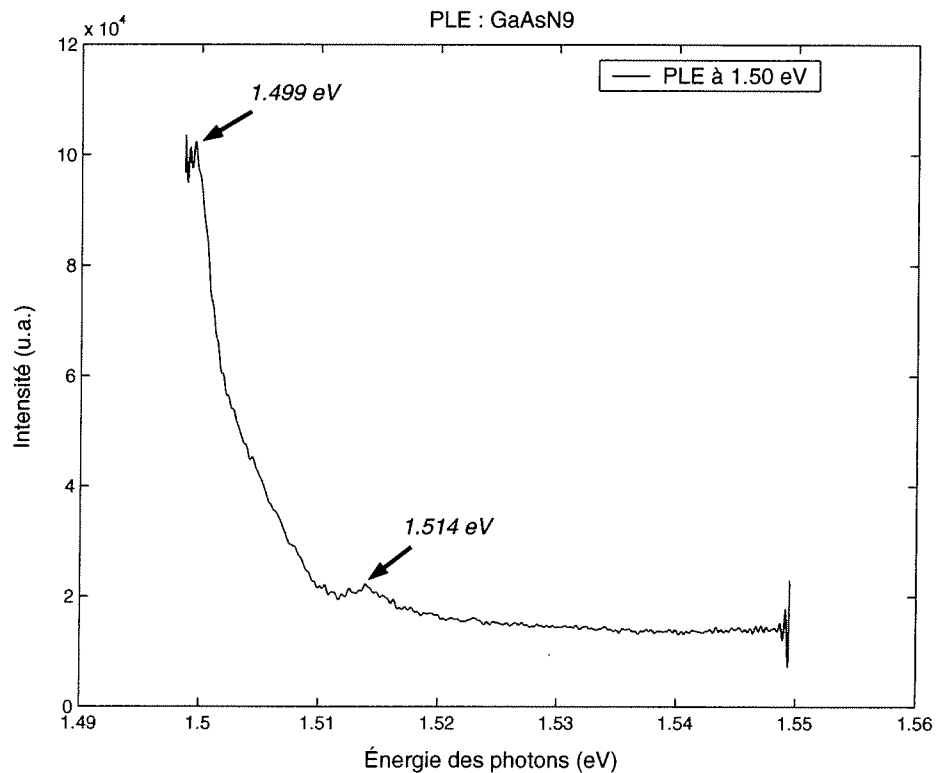


FIG. 3.13: PLE à la position de l'exciton du GaAsN9.

Une deuxième manipulation a été effectuée dans le but de faire ressortir les pics reliés aux émissions NN : connaissant l'énergie de l'exciton du GaAsN9, nous avons ajusté la longueur d'onde du laser de façon à exciter en résonance à l'énergie de cet exciton. Cette mesure est rapportée à la figure 3.14. Nous voyons clairement que le

seul effet de cette PL sélective est d'induire un changement dans l'intensité des pics. Aucun pic nouveau ne semble apparaître en dehors de la réplique phononique LO<sup>†</sup> du pic situé à 1.493 eV.

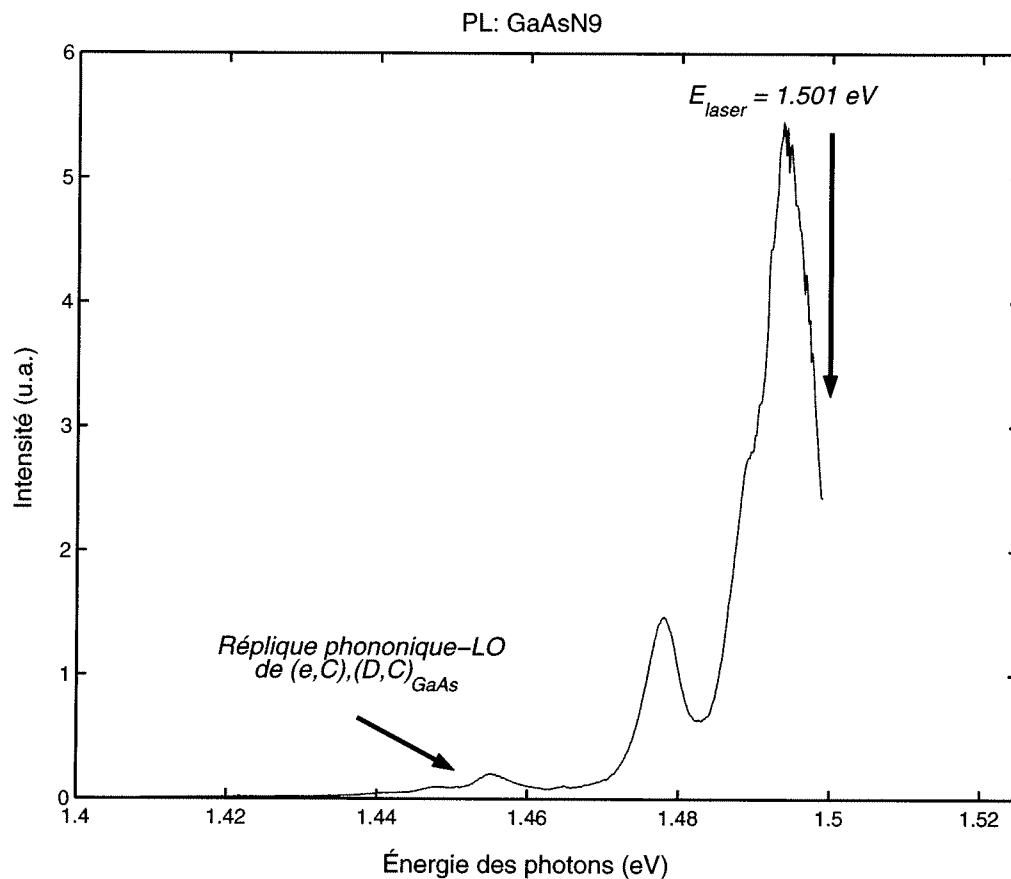


FIG. 3.14: PL sélective à la position de l'exciton du GaAsN9 (1.501 eV). La réplique phononique (LO) du pic à 1.493 eV est identifiée.

### 3.4.2 L'échantillon GaAsN10 ( $x = 0.09\%$ )

Passons à présent à l'échantillon GaAsN10. L'échantillon GaAsN10 contenant plus d'azote, nous pouvons penser que la création des paires et autres multiplets est plus probable. De la même façon que pour l'échantillon précédent, nous avons tenté

<sup>†</sup>une réplique phononique LO est une émission découlant d'une perte d'énergie d'un photon émis par un phonon LO. Dans le GaAs, le phonon LO a une énergie de 35.4 meV (voir tableau 3.1)

de faire ressortir une raie d'émission quelconque reliée aux amas d'azote avec de la PL en variation d'intensité d'excitation et de la PL sélective à l'énergie de l'exciton de l'échantillon en cause.

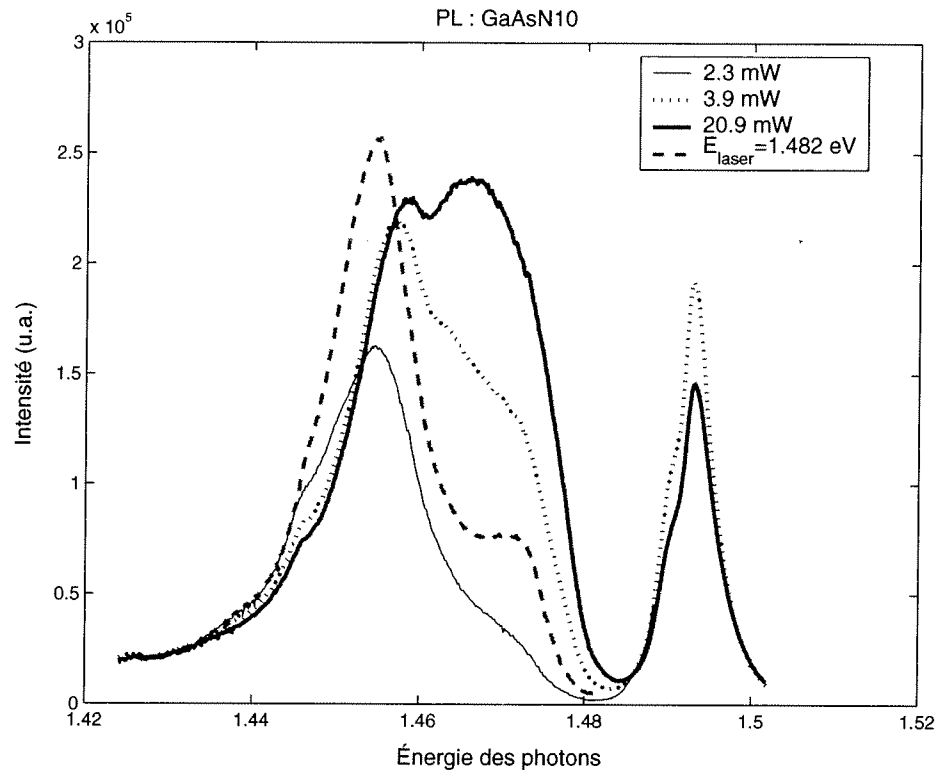


FIG. 3.15: PL en variation d'intensité, normalisées par la puissance d'excitation et PL sélective à la position de l'exciton du GaAsN10 (1.482 eV).

En nous référant à la figure 3.15, nous pouvons à nouveau constater l'émergence d'un pic pour les mesures en variation d'intensité. Ce pic situé à environ 1.466 eV semble être un exciton lié. Afin de mieux comprendre ce pic, une PLE a été effectuée à la position de détection 1.469 eV (figure 3.16). La PLE montre une émission de nature excitonique. Nous voyons par contre que cette mesure comporte un doublet excitonique. En fait, en comparant avec la mesure d'absorption sur cet échantillon, nous remarquons que le même doublet s'y retrouve (voir l'explication concernant le doublet à la section 2.3.2). Par contre, la position énergétique n'est pas exactement

la même. Avec un décalage de 1.6 meV, nous arrivons à reproduire la forme du doublet.

Pour ce qui est de la PL sélective (figure 3.15, courbe discontinue), nous avons excité à la position énergétique de l'exciton du GaAsN10, soit à 1.482 eV. À nouveau, comme pour l'échantillon précédent, cette PL n'a montré aucune particularité. Ce résultat semble confirmer l'absence des pics recherchés.

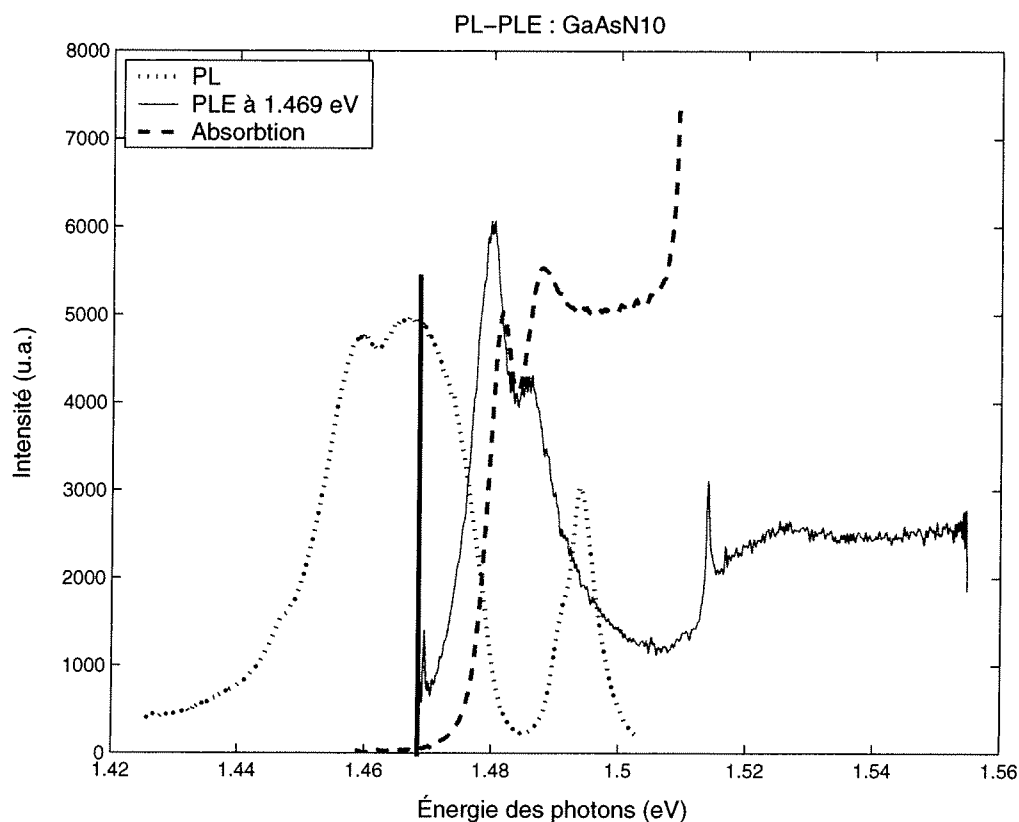


FIG. 3.16: PL et PLE sur le pic émergent des mesures en intensité, ainsi que la mesure d'absorption.

### 3.4.3 Conclusion

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les émissions liées aux états NN sont des émissions bien particulières. Elles sont généralement fines et ne dépendent

pas de la concentration d'azote. Ainsi, nous avons tenté de faire apparaître une quelconque de ces émissions par différentes mesures de photoluminescence. Afin de favoriser les émissions intrinsèques, dont devraient faire partie les émissions des états NN, nous avons effectué des PL à grande intensité d'excitation. Aussi, afin de souligner les émissions impliquant les excitons du GaAsN, nous avons effectué des PL sélectives, en excitant en résonance à l'énergie de l'exciton GaAsN. Les résultats de ces mesures tendent vers l'hypothèse selon laquelle il n'existe pas d'émissions NN, reliées aux amas d'azote dans nos échantillons. Il est important d'affirmer que vu la haute résolution de notre spectromètre à double réseau (une résolution de l'ordre de 1 Å, dans les conditions typiques), l'absence de ces pics ne peut être reliée à un manque de résolution. Ajoutons que la qualité de nos échantillons aussi n'est pas en cause dans ce cas-ci puisque, comme nous l'avons vu dans la section 3.2, la concentration de carbone est trop faible pour masquer les émissions des doublets  $m = 1$  ou  $m = 4$ , seuls états pouvant être détectés par nos mesures de PL.

En combinant ces résultats avec ceux des nombreux groupes présentant des résultats très divergents, nous pouvons certainement affirmer que les états NN sont des émissions extrinsèques, impliquant des impuretés. Une émission propre au GaAsN ne pourrait donner des résultats aussi diversifiés.

### 3.5 Les émissions des états localisés dans la bande interdite du GaAsN

Ainsi, en tentant de sonder les états NN, nous avons constaté la présence d'autres états localisés dans la bande interdite des composés GaAsN. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (section 3.3), une nouvelle bande apparaît dans les spectres

de photoluminescence des échantillons GaAsN9 et GaAsN10, échantillons les plus concentrés en azote. La position de cette bande coïncidait bien avec la position relative du carbone dans la bande interdite du GaAsN, soit à 27 meV de la bande de valence. Notre première hypothèse était donc que cette bande provenait justement d'une recombinaison  $(e, C)$ ,  $(D, C)$  dans le composé GaAsN. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de PLE et de PLRT ont été prises et elles seront exposées dans la présente section ainsi que dans le chapitre suivant.

### 3.5.1 L'échantillon GaAsN9 ( $x = 0.04\%$ )

Référons-nous à nouveau à un spectre typique de PL de l'échantillon GaAsN9 à la figure 3.17. La position en énergie de la nouvelle bande, non présente dans l'échantillon de GaAs, est 1.478 eV. Sachant à présent que l'énergie de la bande interdite du GaAsN9 est à 1.505 eV, nous remarquons que l'émission en question se situe exactement à 27 meV de la bande interdite. Il nous a semblé alors tout à fait logique de penser que cette bande était simplement une recombinaison  $(e, C)$  ou  $(D, C)$  dans le composé GaAsN, puisque le carbone se situe justement à 27 meV de la bande de valence dans le GaAs. Notons qu'il est peu probable que cette position relative du carbone ait beaucoup changé dans le composé GaAsN puisque la bande interdite a diminué de 0.9% et qu'un changement de cette grandeur n'affecterait aucunement la position relative du carbone dans la bande interdite.

Pour commencer, nous allons présenter à la figure 3.17 une PLE prise sur la nouvelle bande. Nous remarquons rapidement que cette mesure est tout à fait incompatible avec notre hypothèse. En nous référant à la section 3.1.1, nous savons

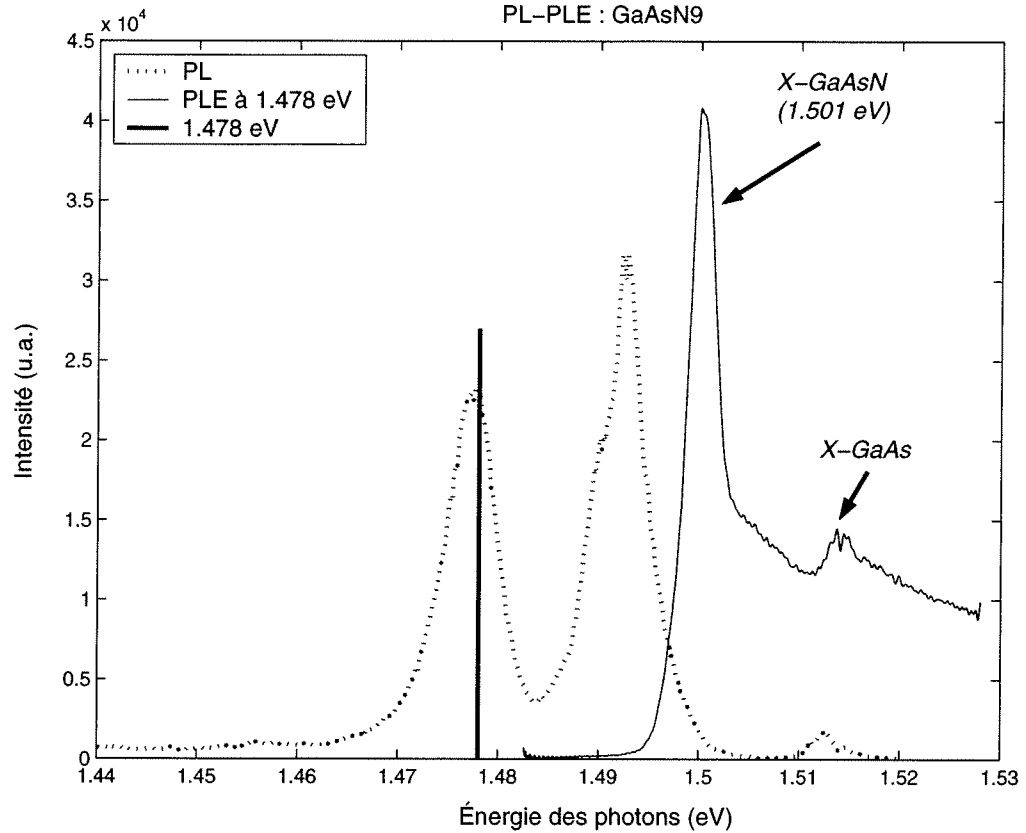


FIG. 3.17: PL et PLE sur la nouvelle bande à 1.478 eV du GaAsN9.

que la signature du carbone en PLE sur les recombinaisons  $(e, C)$ ,  $(D, C)$  présente des creux aux positions des excitons libres et des résonances liées à la présence de donneurs et d'accepteurs. Or, dans ce cas-ci, nous avons une situation très différente : des résonances excitoniques en PLE. Cela semble donc montrer que la contribution majeure à cette émission implique la présence d'un exciton de GaAsN. Une deuxième hypothèse se pose : la nouvelle bande serait une recombinaison de type exciton lié à une impureté. De plus, selon la règle de Haynes<sup>†</sup>, cette impureté serait une impureté profonde. En effet, une impureté profonde, située à  $\sim 250$  meV, a été repérée dans les échantillons à  $x > 0.0018$  [36]. Cela pourrait donc être l'élément manquant. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué un recuit (700°C, 2 minutes, envi-

<sup>†</sup> $E_{\text{impureté}} \simeq 10 \times E_{\text{liaison-X}}$ . Dans ce cas-ci, l'impureté se situerait donc entre 200 et 300 meV de la bande interdite.

ronnement d'azote) sur une partie de cet échantillon puisque des recuits effectués sur les échantillons avec  $x > 0.0018$  ont grandement diminué la bande d'impuretés profondes.

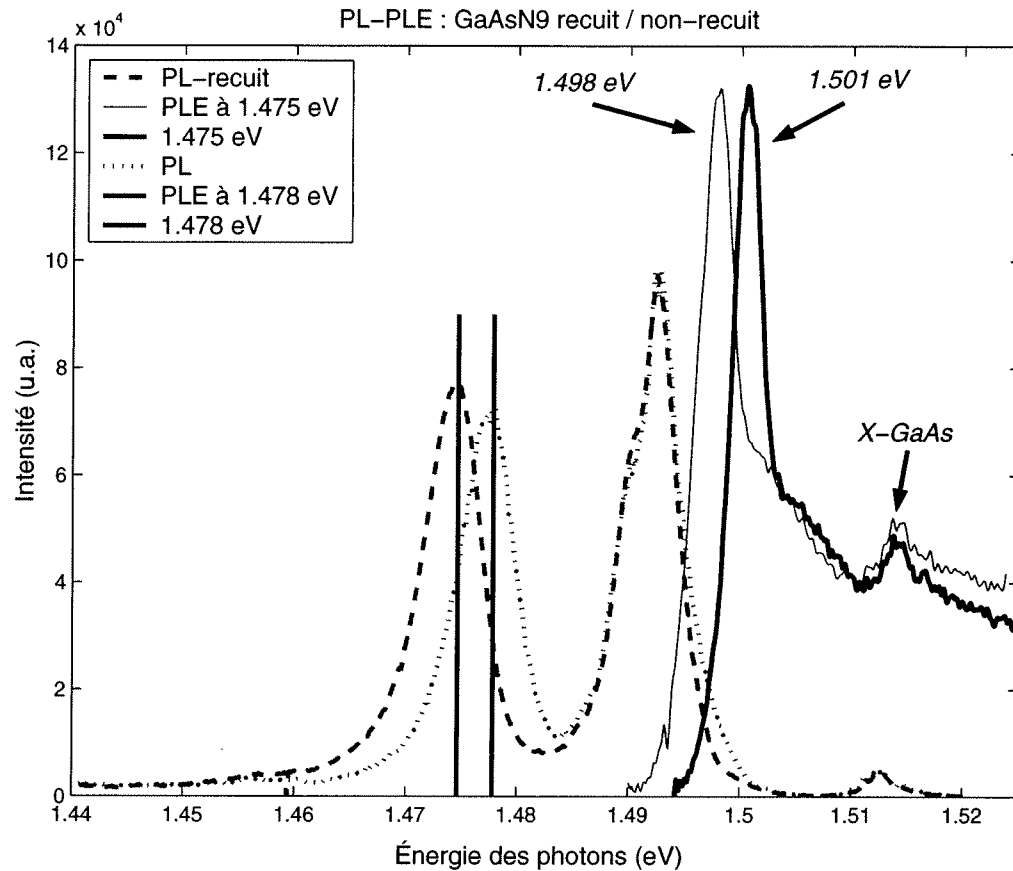


FIG. 3.18: PL et PLE sur la nouvelle bande à 1.475 eV du GaAsN9 recuit, en comparaison avec le GaAsN9 non-recuit.

Une fois le recuit fait, nous avons repris des spectres de photoluminescence sur cet échantillon. Nous pouvons justement remarquer à la figure 3.18 que l'intensité de la bande en PL n'a pas diminué, mais que sa position énergétique a changé. Il y a eu un décalage vers les plus basses énergies. Nous voyons deux explications à ce décalage. Une première explication est qu'un certain nombre d'atomes d'azote n'étaient pas en position substitutionnelle. Lors du recuit, ces atomes vont se replacer et contribuer de cette façon à la diminution de la bande interdite, baissant par le fait même

l'énergie de l'exciton. Une deuxième possibilité est la présence d'hydrogène dans nos échantillons : il est connu que l'incorporation d'hydrogène dans les échantillons de GaAsN a tendance à remonter l'énergie de la bande interdite [37, 38]. Un recuit faisant chasser l'hydrogène aurait donc pour effet de diminuer l'énergie de la bande interdite et encore une fois celle de l'exciton. Dans les deux cas, nous pensons donc que c'est l'énergie de la bande interdite qui a changé. Afin de le vérifier, nous avons effectué une mesure de PLE sur la bande décalée. Cette mesure est rapportée à la figure 3.18. Nous voyons rapidement que la position de l'exciton GaAsN a bougé de la même façon que la bande. Il est donc certain que le décalage dont on parle implique la bande interdite et non des impuretés.

Ainsi, avec ces nouvelles mesures de photoluminescence effectuées après un recuit, nous pouvons écarter l'hypothèse impliquant un centre de recombinaison profond extrinsèque, qui aurait dû être fortement diminué par le recuit.

### 3.5.2 L'échantillon GaAsN10 ( $x = 0.09\%$ )

De la même façon que pour l'échantillon GaAsN9, nous avons tenté de comprendre les émissions nouvelles présentes dans l'échantillon GaAsN10. Remarquons tout d'abord à la figure 3.19 que les nouvelles émissions semblent plus complexes que celles de l'échantillon précédent. Comme nous l'avons mentionné plus tôt, cette bande étant située dans la région hypothétique des recombinaisons  $(e, C)$  et  $(D, C)$  dans le GaAsN10, notre première idée était donc qu'elle correspondait effectivement à une émission équivalente à celle située à 1.493 eV dans le GaAs. Nous avons donc effectué une PLE sur cette bande (figure 3.19), de la même façon que pour le GaAsN9.

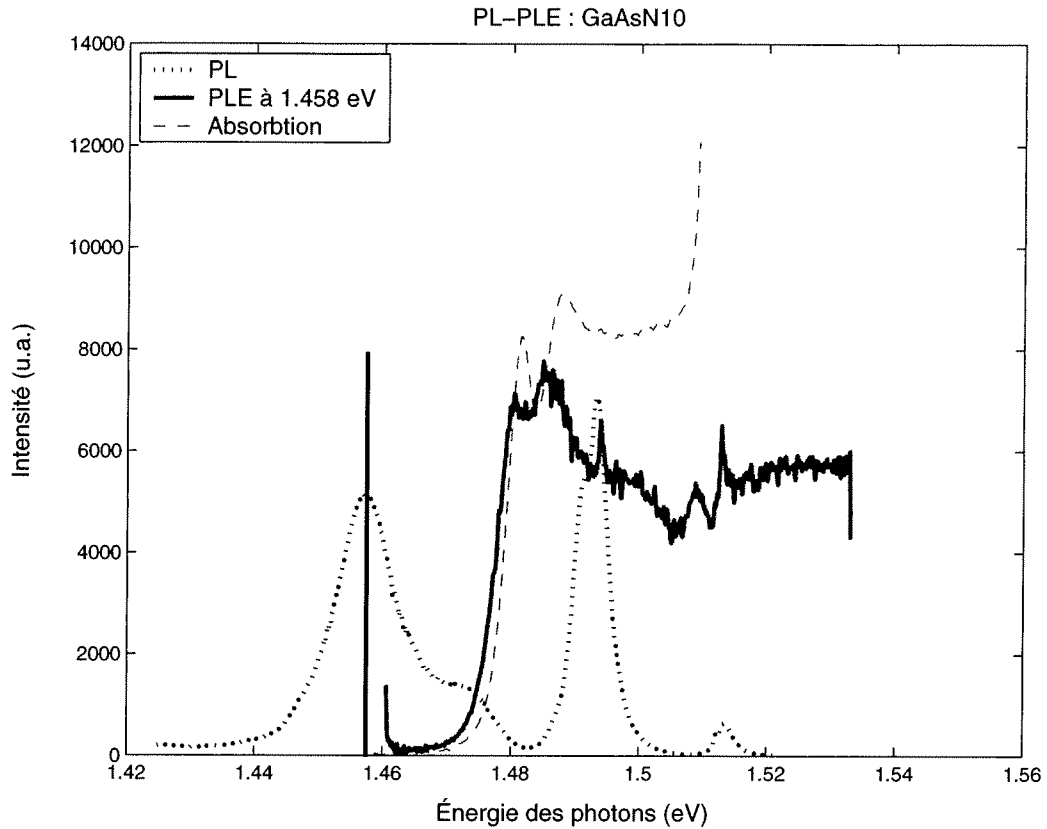


FIG. 3.19: PL et PLE sur la nouvelle bande à 1.458 eV du GaAsN10, ainsi que la mesure d'absorption de cet échantillon.

Cette mesure ressemble beaucoup à celle prise sur le pic émergeant à la figure 3.16, puisqu'à nouveau, nous voyons effectivement le doublet excitonique du GaAsN10. Malgré le petit décalage avec la mesure d'absorption, la PLE est clairement de type excitonique. Ainsi, les résultats de l'échantillon étudié dans cette section, quoique plus complexes que ceux de l'échantillon précédent, restent en accord avec notre seconde hypothèse, selon laquelle les émissions nouvelles ont une origine excitonique plutôt que du type  $(e, A)$  ou  $(D, A)$ .

### 3.5.3 Conclusion

Dans notre étude des composés GaAsN, nous avons constaté la présence d'états localisés dans la bande interdite des échantillons les plus concentrés en azote (GaAsN9 et GaAsN10). Ces émissions semblaient simplement être des recombinaisons du type  $(e, C)$  et  $(D, C)$ . En analysant ce type de recombinaisons dans le GaAs, nous avons noté une signature bien spécifique en PLE : des creux aux positions des excitons et des pics de résonance à 18 et à 15 meV de la détection. Ainsi, en effectuant des mesures semblables sur nos échantillons de GaAsN, nous avons constaté que les nouvelles émissions, apparaissant après l'incorporation de l'azote, ne montraient pas la signature attendue, les reliant aux recombinaisons  $(e, C)$  et  $(D, C)$ . Elles montraient plutôt un comportement excitonique. De plus, nous avons éliminé l'hypothèse impliquant une impureté extrinsèque.

Nous pouvons à présent tenter de confirmer plus fortement l'hypothèse voulant que les émissions en cause impliquent la présence d'un exciton de GaAsN. Pour cela, des mesures de PLRT peuvent aisément être utilisées, puisque le comportement temporel de certains types d'émissions peut être assez distinct.

## CHAPITRE 4

### MESURES DE PHOTOLUMINESCENCE RÉVOLUE DANS LE TEMPS

Dans le présent chapitre, nous allons étudier les émissions d'un point de vu temporel. Ces mesures temporelles serviront essentiellement à confirmer définitivement les hypothèses posées à partir des mesures de PL et de PLE dans le chapitre précédent, concernant les émissions nouvelles, d'états localisés dans la bande interdite des composés GaAsN. Seuls les échantillons GaAsN9 et GaAsN10 seront étudiés puisque l'échantillon GaAsN6 ne semblait pas présenter de telles émissions. Nous allons commencer en exposant des concepts théoriques reliés aux émissions  $(e, A)$ ,  $(D, A)$  et aux émissions d'excitons liés. À l'aide des mesures de PLRT, nous allons ensuite apposer un temps de vie à chacune des émissions dans le GaAs, puis dans le GaAsN. De cette façon, nous pourrons faire correspondre les états localisés dans la bande interdite du GaAsN à un type d'émission en particulier et ce, avec certitude.

#### 4.1 Concepts théoriques

Les mesures présentées dans ce dernier chapitre sont particulièrement importantes car elle nous permettront de poser des conclusions précises quant à la nature des émissions dues aux états localisés dans la bande interdite du GaAsN. Notre première hypothèse concernant ces émissions était qu'elles représentaient des re-

combinaisons  $(e, C)$  ou  $(D, C)$  dans le composé GaAsN. Par la suite, les mesures de PL et de PLE nous ont montré que cette piste était peu probable, mais tout de même possible. Il reste donc à déterminer avec plus de certitude la nature de ces émissions. À cette fin, les mesures temporelles nous semblent tout à fait appropriées puisqu'elles soulignent particulièrement bien les différences entre les recombinaisons  $(e, A)$ ,  $(D, A)$  et celles impliquant des excitons liés.

Commençons par distinguer ces deux types d'émissions. Le temps de vie associé à une recombinaison de type  $(D, A)$  est reconnu pour être particulièrement long (ou encore  $(e, A)$ , puisque la position énergétique des donneurs est très voisine de la BC dans le GaAs). Dans une publication de D. Bimberg et *coll.* [11], des mesures temporelles montrent justement ce comportement particulier. À une température de 5.3 K, dans un échantillon de GaAs de type-*p*, Bimberg et *coll.* montrent un spectre où l'émission  $(D, A)$  prend beaucoup plus d'ampleur que les émissions des excitons liés à un temps de 50 ns après l'excitation initiale (voir figure 4.1).

En fait, les temps de vie associés à ce type de recombinaisons dépassent largement ceux associés aux autres types de recombinaisons ( $\tau_{(D,A)}(\text{GaAs}) \sim 2.5 \mu\text{s}$  [11]).

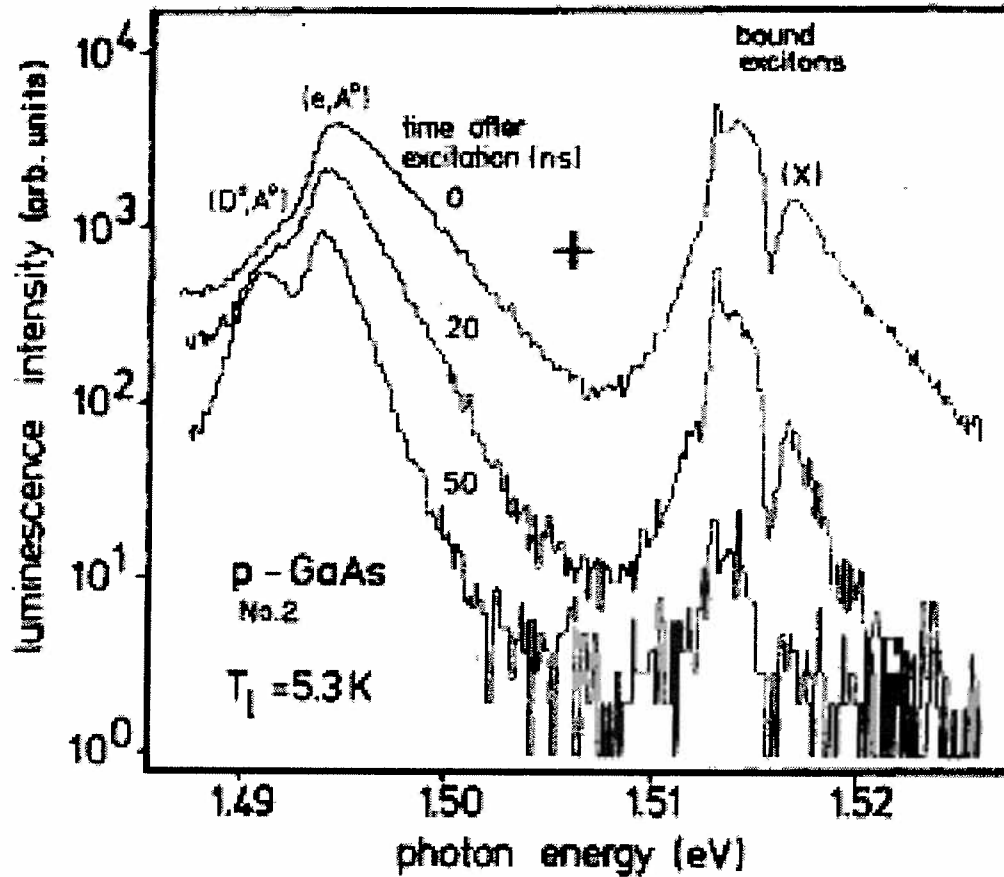


FIG. 4.1: Comparaison entre l'intensité de l'émission ( $D, A$ ) et celle des excitons liés en fonction du temps, figure tirée de la référence [11].

De l'autre côté, les recombinaisons impliquant des excitons liés ont aussi leurs particularités. En effet, une théorie basée sur l'approximation de la masse effective, développée par Rashba et Gurgenshivili [39] prédit une dépendance de  $\tau$ , tel que :

$$\tau \propto E_{B,X}^{3/2} \quad (4.1)$$

où  $E_{B,X} = E_X - E$  est l'énergie de localisation de l'exciton.

Qualitativement, cela peut être vu comme suit : lorsque l'énergie de localisation de l'exciton augmente, l'électron devient de plus en plus localisé sur le donneur. Cela implique donc que la fonction de recouvrement de l'électron et du trou devient de

plus en plus faible, diminuant ainsi la probabilité de recombinaison et augmentant par le fait même le temps de vie de cette recombinaison.

Nous savons à présent que d'un point de vue temporel, il existe de grandes différences entre les émissions  $(e, A)$ ,  $(D, A)$  et les émissions de recombinaisons d'excitons liés. À l'aide de mesures de PLRT, nous allons pouvoir exploiter cette différence qui nous permettra de poser un diagnostic plus précis quant à la nouvelle bande présente dans les échantillons GaAsN9 et GaAsN10.

## 4.2 Montage

Commençons tout d'abord par présenter le montage utilisé pour les mesures de PLRT (figure 4.2). Nous avons utilisé un laser titane-saphir pulsé à 76 MHz, pompé par un laser solide, comme source d'excitation. Afin de refroidir nos échantillons jusqu'à une température d'environ 14 K, nous avons utilisé un cryostat à circuit fermé. La luminescence récoltée par un système de lentilles était alors envoyée dans un spectromètre à simple réseau, puis détectée par un photomultiplicateur GaAs, refroidi par effet Peltier. Finalement, à l'aide d'un discriminateur à fraction constante (DFC), d'un convertisseur d'amplitude temporelle (CAT) et d'un analyseur multi-canal, nous avons pu récupérer nos spectres par ordinateur.

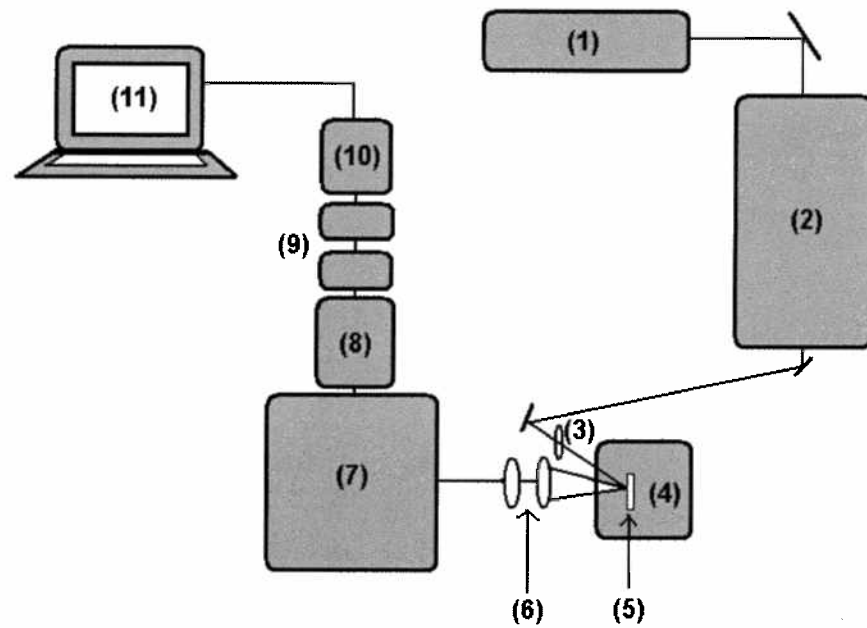


FIG. 4.2: Schéma du montage pour les mesures de PLRT.

1. Laser solide (Verdi)
2. Laser titane-saphir pulsé
3. Lentille convergente
4. Cryostat
5. Échantillon
6. Jeux de lentilles
7. Spectromètre simple
8. Photomultiplicateur GaAs
9. DFC, CAT
10. Analyseur multi-canal
11. Ordinateur (contrôle et acquisition)

### 4.3 Échantillon GaAsN9 ( $x = 0.04\%$ )

Afin de comparer les différents comportements temporels des différents pics de cet échantillon, nous avons effectué des PLRT sur toutes les émissions présentes. L'emphase sera évidemment mise sur la nouvelle émission située à environ 1.478 eV. Nous associerons donc un temps de vie à chaque émission afin de les comparer entre elles. Nous pouvons tout d'abord noter à la figure 4.3 les positions où ont été effectuées les différentes PLRT.

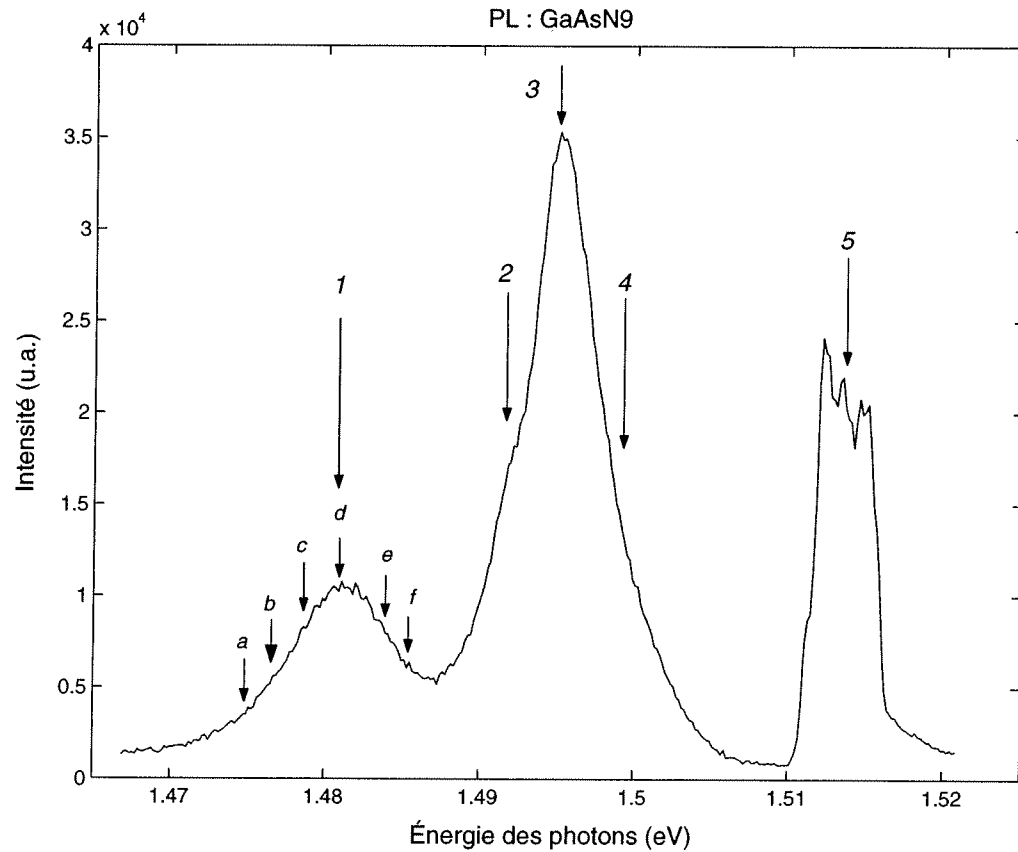


FIG. 4.3: Positions énergétiques des différentes PLRT prises sur l'échantillon GaAsN9. (1)1.48 eV, (2)1.492 eV ( $D, C$ ), (3)1.495 eV ( $e, C$ ), (4)1.501 eV (l'exciton du GaAsN), (5)1.514 eV (l'exciton du GaAs).

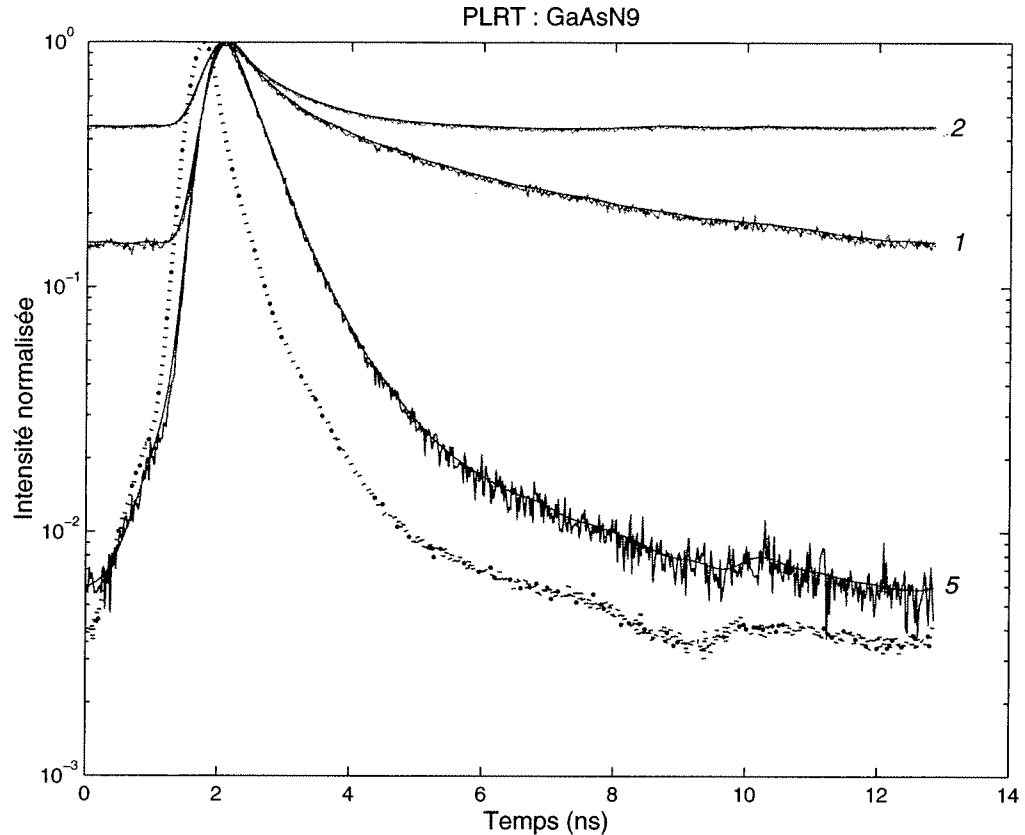


FIG. 4.4: PLRT sur les positions 1, 2 et 5 de la figure, 4.3, ainsi que la réponse temporelle du système (courbe pointillée). Les courbes ajustées à ces PLRT sont la convolution du modèle utilisé et de la réponse du système.

Les spectres de PLRT pris aux positions 1 (la nouvelle bande, à 1.48 eV), 2 ( $(D, A)_{GaAs}$ , à 1.495 eV) et 5 (l'exciton lié du GaAs, à 1.51 eV) sont présentés à la figure 4.4. Ces spectres bruts annoncent déjà la différence appréciable qui existe entre les émissions  $(D, A)$  et celles des excitons, en plus de montrer que l'émission nouvelle, que l'on tente d'étudier ici, ne semble pas être du type  $(D, A)$ , puisqu'elle est appréciablement plus rapide que ces dernières. Remarquons que sur cette même figure, nous avons placé un spectre particulier représentant la réponse temporelle du système (en pointillé). Cette mesure représente en fait une référence essentielle à l'étude des autres spectres puisque les PLRT que nous recueillons sont le résultat d'une convolution entre le comportement temporel réel et la réponse du système.

Ainsi, afin de tirer des informations plus précises de nos PLRT, il nous faudra les déconvoluer. Mathématiquement, une convolution de deux fonctions quelconques s'écrit comme suit :

$$(f * g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot g(x - t) \cdot dt \quad (4.2)$$

Ce qui est équivalent à utiliser des transformées de Fourier :

$$(f * g)(x) = TF^{-1} [TF(f) \cdot TF(g)] \quad (4.3)$$

De cette façon, afin de retrouver le comportement temporel recherché, nous pouvons effectuer une déconvolution par modèle : nous connaissons le résultat de la convolution entre le signal réel et la réponse du système ( $f * g$ ) ainsi que la réponse du système en soi ( $g$ ), nous pouvons donc retrouver le signal initial ( $f$ ) en utilisant un modèle. En ajustant par minimisation de  $\chi^2$  les paramètres du modèle pour  $f$  dans l'équation (4.3), nous déterminerons la fonction recherchée.

Le modèle que nous avons utilisé pour nos données comportait un décalage temporel par rapport à la référence ( $t_0$ ) ainsi qu'une somme d'exponentielles avec un poids associé ( $I_i$ ) et d'une constante,  $C$  :

$$I(t) = C + \sum_i I_i e^{-(t-t_0)/\tau_i} \quad (4.4)$$

Ainsi, à partir des paramètres du modèle, un temps de vie ( $\tau_i$ ) pourra être associé à chaque émission. En effet, le poids intégré, associé à chaque exponentielle déterminera quelle composante de  $I(t)$  représente le plus l'émission en jeu (celle im-

pliant le plus de photons). Notons par contre que ces paramètres ne sont pas des données quantitatives précises. Elles représentent plutôt un comportement général qualitatif puisqu'un modèle a été forcé. Les résultats de ces déconvolutions sont présentés dans le tableau 4.1. Le code de déconvolution utilisé a été écrit par C.-N. Brosseau, à Université de Montréal.

TAB. 4.1: Résultats des mesures de PLRT prises aux positions données à la figure 4.3, après déconvolution par modèle. Tous les paramètres ont été optimisés.

Position	Émission	Modèle	$\tau_1$ (ns)	$I_1\tau_1$	$\tau_2$ (ns)	$I_2\tau_2$
1	—	<i>2exp.</i>	0.36	0.02	7.6	0.08
2	( <i>D, C</i> )	<i>2exp.</i>	0.36	0.02	> 20	0.15
3	( <i>e, C</i> )	<i>2exp.</i>	0.35	0.01	> 20	0.16
4	X-GaAsN	<i>1exp. + const.</i>	< 1	0.03	—	0.002
5	X-GaAs	<i>1exp.</i>	< 1	0.03	—	—

Nous remarquons rapidement à partir de ce tableau que les recombinaisons excitoniques sont très rapides ( $\tau < 1$  ns) et que les recombinaisons (*e, A*) ou (*D, A*) sont beaucoup plus lentes ( $\tau > 20$  ns, la seconde exponentielle pour ces recombinaisons a une intensité intégrée  $I_2\tau_2 = 0.16$  beaucoup plus importante que la première,  $I_1\tau_1 = 0.01$ , ce qui fait que le temps associé à l'émission est  $\tau_2$ ), comme nous l'avons vu à la section 4.1. De plus, nous pouvons noter que la nouvelle bande a un temps de vie trop court ( $\tau = 7.6$  ns) pour être une recombinaison (*e, C*) ou (*D, C*). Cela confirme donc que cette émission n'est pas une recombinaison de type donneur-accepteur.

Maintenant que nous avons définitivement éliminé l'émission (*D, A*), il nous reste à déterminer le processus en jeu pour cette émission nouvelle dans le GaAsN. Pour cela, nous allons approfondir nos mesures de PLRT sur cette bande en effectuant

plusieurs PLRT dans la région (1), tout autour de l'émission sondée. Les positions  $a - f$  font référence à la figure 4.3. Nous pouvons justement voir ces spectres bruts de PLRT ainsi que les spectres reconvolués, après la déconvolution par modèle, à la figure 4.5. Les résultats des déconvolutions sont d'abord présentés sous forme de tableau (tableau 4.2).

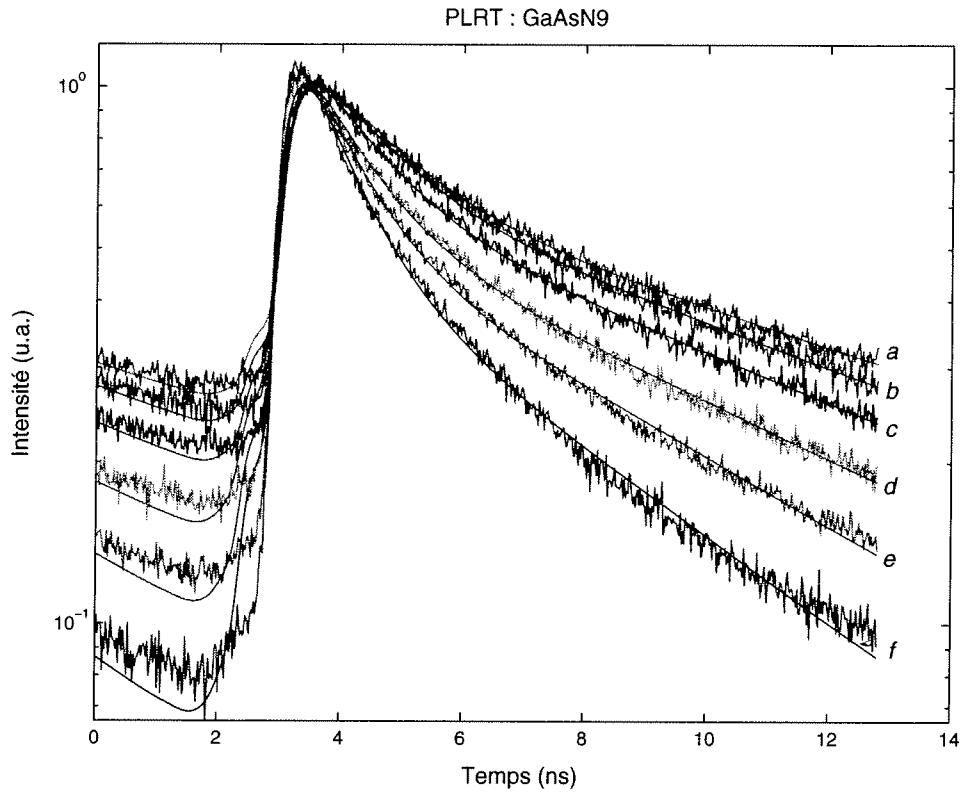


FIG. 4.5: PLRT sur les positions  $a - f$  de la figure 4.3.

TAB. 4.2: Résultats des mesures de PLRT prises autour de la position 1 de la figure 4.3, après déconvolution par modèle. Tous les paramètres ont été optimisés.

Position	Position (eV)	Modèle	$\tau_1$ (ns)	$I_1\tau_1$	$\tau_2$ (ns)	$I_2\tau_2$
<i>a</i>	1.476	<i>2exp.</i>	1.2	0.003	11.6	0.013
<i>b</i>	1.477	<i>2exp.</i>	1.1	0.002	10.1	0.010
<i>c</i>	1.479	<i>2exp.</i>	1	0.003	9	0.012
<i>d</i>	1.481	<i>2exp.</i>	0.8	0.002	7.7	0.009
<i>e</i>	1.483	<i>2exp.</i>	0.7	0.004	6.3	0.014
<i>f</i>	1.486	<i>2exp.</i>	0.7	0.003	5	0.006

À partir des résultats du tableau 4.2, nous avons associé un temps de vie à chaque position énergétique. Le temps de vie choisi était celui ayant le plus grand poids intégré (intensité intégrée,  $I\tau$ ). En effet, c'est le nombre de photons impliqués dans chaque processus qui déterminera quel temps de vie a le plus d'importance. Dans ce cas-ci, nous pouvons remarquer à partir du tableau 4.2 que  $\tau_2$  a une plus grande intensité intégrée que  $\tau_1$ . En nous référant à la figure 4.6, où nous avons rapporté les temps de vie en fonction de l'énergie de liaison  $E_{B,X}$ , nous pouvons remarquer que le modèle  $\tau \propto E_{B,X}^{3/2}$  est comparé à nos résultats expérimentaux et qu'il les suit assez bien<sup>†</sup>. Comme nous l'avons mentionné à la section 4.1, ce modèle est connu pour représenter les recombinaisons d'excitons liés. Ainsi, ces mesures temporelles semblent favoriser l'hypothèse selon laquelle la nouvelle bande est une recombinaison de type exciton lié. Il reste à présent à effectuer des mesures semblables sur l'échantillon GaAsN10 afin de vérifier que ces résultats sont cohérents.

<sup>†</sup>Une droite peut être comparée à ces points mais cela n'aurait pas de sens physique. En effet, à une énergie  $E_{B,X} = 0$ , le temps de vie doit être égal à  $\tau_X$ , le temps de vie associé à l'exciton, qui est très court.

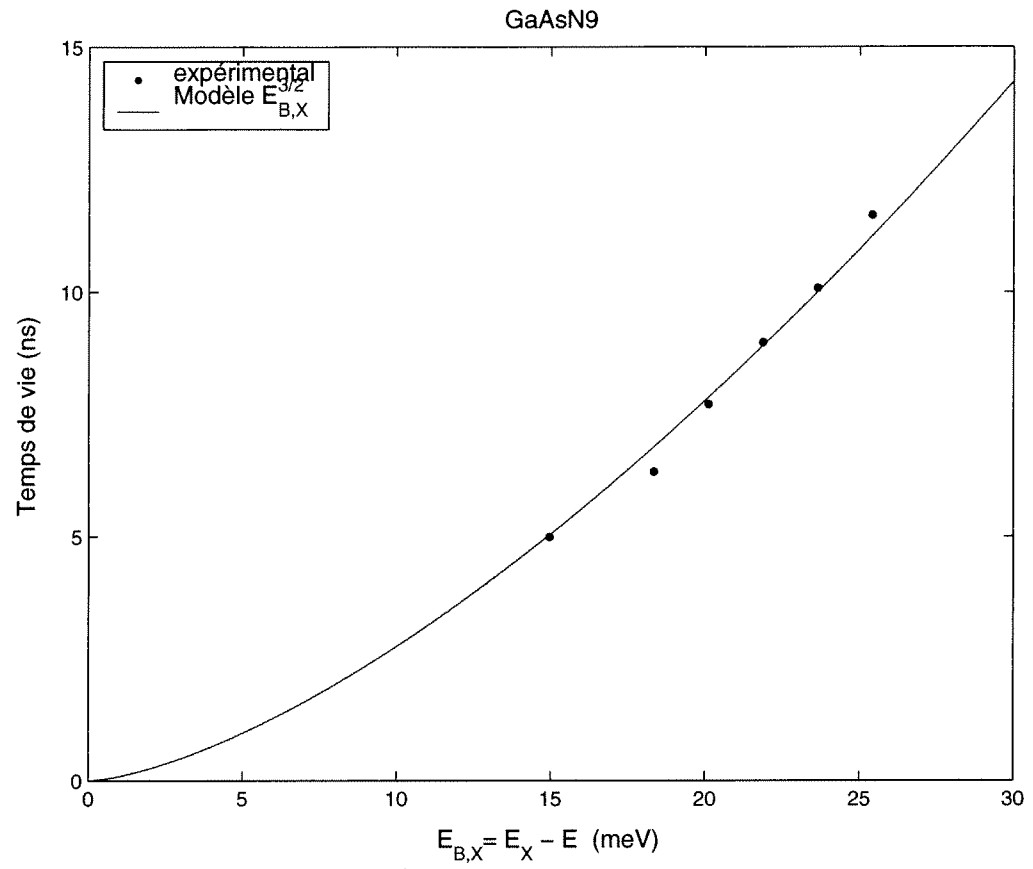


FIG. 4.6: Temps de vie aux positions  $a - f$  de la figure 4.3, GaAsN9.

#### 4.4 Échantillon GaAsN10 ( $x = 0.09\%$ )

À nouveau, comme pour l'échantillon GaAsN9, nous avons effectué des mesures de PLRT dans la région d'intérêt (autour de 1.46 eV), représentée à la figure 4.7. Référons-nous à la figure 4.8 pour voir l'allure des PLRT en question. Dans cette même figure, nous avons représenté les spectres bruts ainsi que les spectres reconvolués à la suite de la déconvolution par le modèle des exponentielles et des constantes. À partir de ces déconvolutions, nous avons obtenu les résultats de temps de vie exposés dans le tableau 4.3 ainsi que dans le figure 4.9.

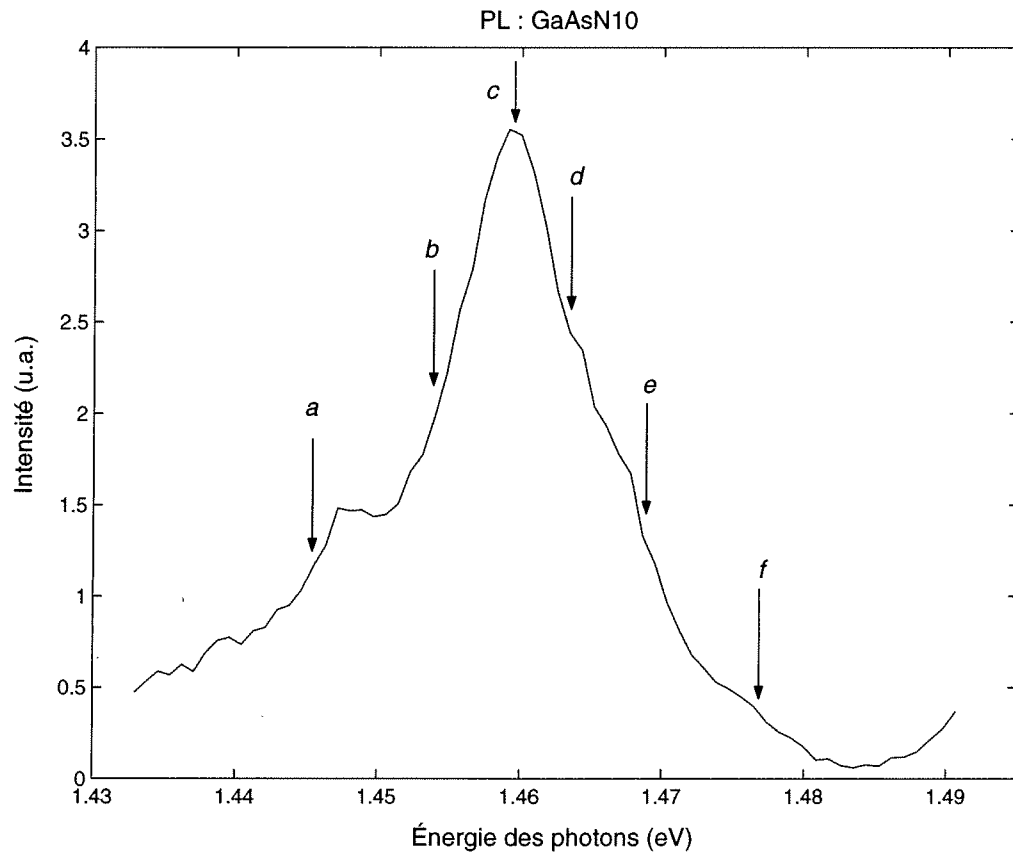


FIG. 4.7: Positions énergétiques des différentes PLRT prises sur l'échantillon GaAsN10.

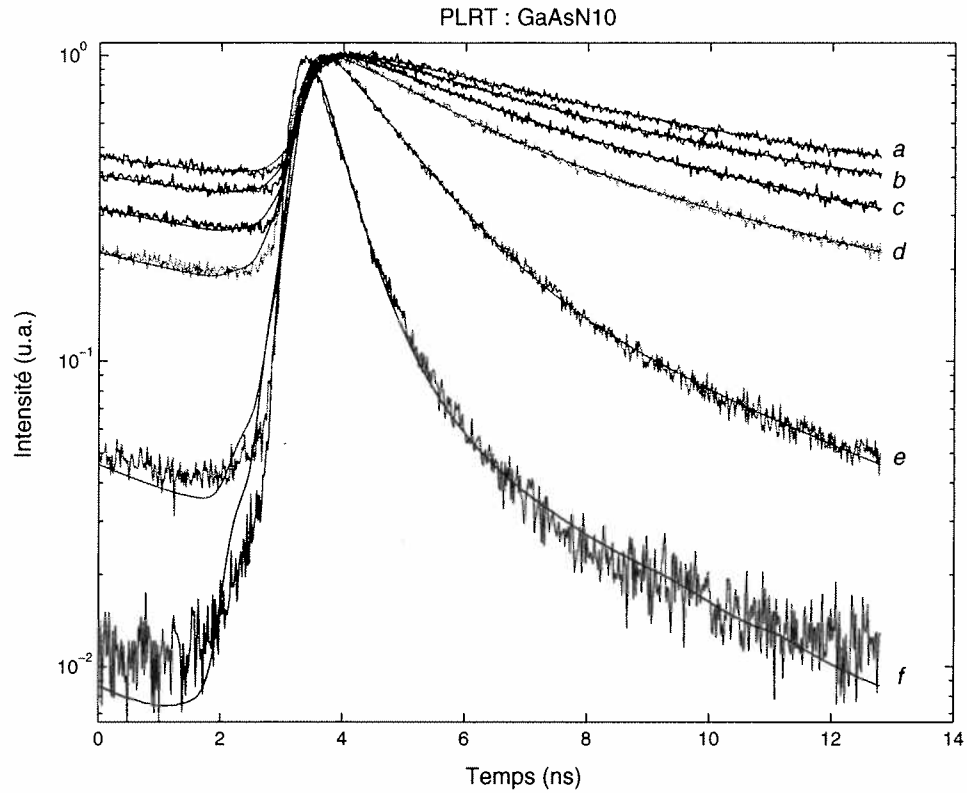


FIG. 4.8: PLRT sur les positions  $a - f$  de la figure 4.7.

TAB. 4.3: Résultats des mesures de PLRT prises autour de la nouvelle bande de l'échantillon GaAsN10. Tous les paramètres ont été optimisés.

Position	Position (eV)	Modèle	$\tau_1$ (ns)	$I_1\tau_1$	$\tau_2$ (ns)	$I_2\tau_2$
$a$	1.445	<i>2exp.</i>	4.2	0.003	32	0.005
$b$	1.455	<i>2exp.</i>	3	0.002	18.8	0.007
$c$	1.459	<i>2exp.</i>	2.2	0.002	11.9	0.007
$d$	1.463	<i>2exp.</i>	1.8	0.0017	9.5	0.0042
$e$	1.471	<i>2exp.</i>	1	0.0016	4.9	0.0010
$f$	1.478	<i>2exp.</i>	0.4	0.0006	3.4	0.0001

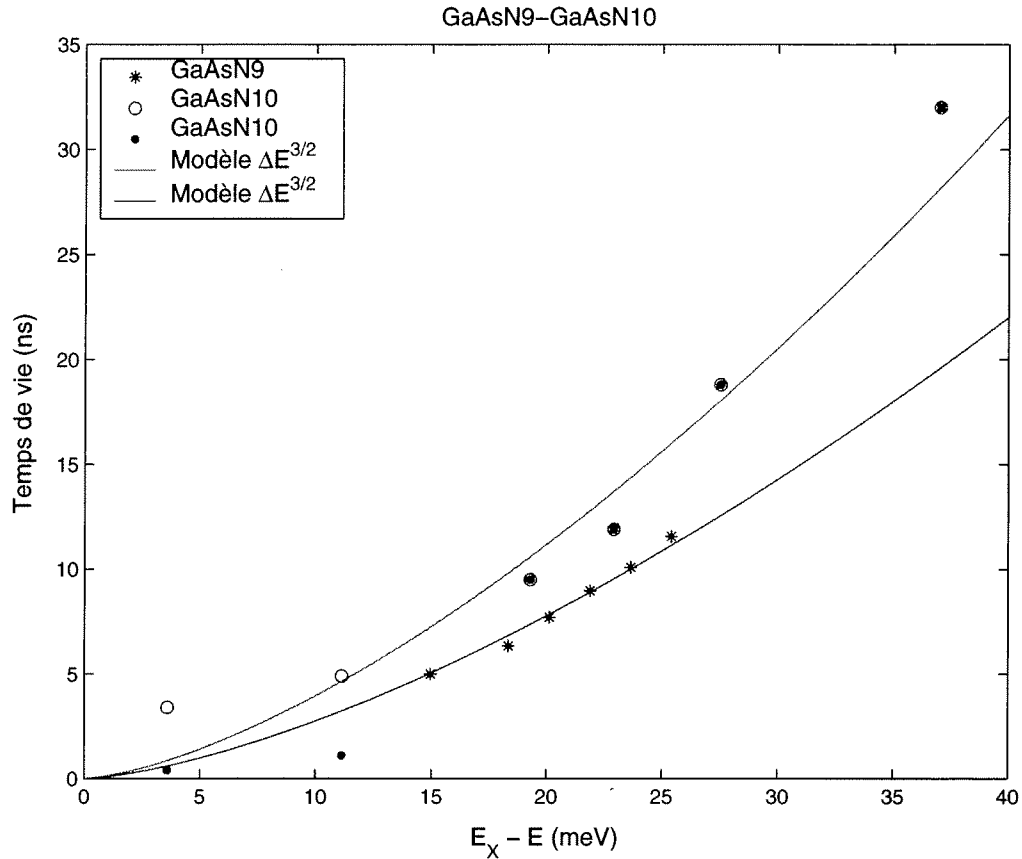


FIG. 4.9: Temps de vie aux positions  $a - f$  de la figure 4.7 pour l'échantillon GaAsN10, en comparaison des données de l'échantillon GaAsN9.

Précisons que pour les positions  $e$  et  $f$ , nous avons deux possibilités de temps de vie : les déconvolutions nous donnent un poids comparable pour les deux exponentielles. C'est pour cela que 2 points sont associés aux positions  $e$  et  $f$  à la figure 4.9. Il est donc difficile de choisir avec certitude le temps de vie qui leur est associé. Il reste tout de même que malgré les grandes incertitudes sur ces données (lorsque le temps de vie est long, comme c'est le cas pour les derniers points, l'incertitude devient très grande car nous devons ajuster nos paramètres sur moins d'un ordre de grandeur), le modèle  $\tau \propto E_{B,X}^{3/2}$  suit assez bien nos estimations de temps de vie, comme nous le voyons à la figure 4.9. Ajoutons qu'à chaque position d'énergie de liaison excitonique, il n'est pas certain que ce sont les mêmes centres attractifs qui

sont en jeu. Ainsi, considérant tout cela, nous concluons que ces données sont certainement en accord avec le modèle d'excitons liés. De plus, comme nous avons vu dans les mesures de photoluminescence après recuit (section 3.5.1), l'hypothèse la plus probable est celle impliquant un centre de recombinaison profond, intrinsèque. Effectivement, nous remarquons que les données provenant des deux échantillons sont assez voisines, ce qui était tout de même attendu selon l'hypothèse énoncée ci-haut concernant les centres d'azote, puisque la différence entre les deux échantillons est la concentration d'azote, qui n'est pas véritablement en cause dans ce cas-ci. En effet, le temps de vie dépend de l'énergie de liaison de l'exciton aux centres attractifs azotés et non de la concentration de ces centres.

#### 4.5 Conclusion

Nous pouvons à présent affirmer à partir des mesures de PLRT que les nouvelles émissions, non présentes dans le composé GaAs, ne sont pas des recombinaisons  $(e, C)$  ou  $(D, C)$  comme nous l'avions pensé au départ. Le temps de vie associé à ces dernières est beaucoup plus long que celui que nous avons estimé pour les nouvelles émissions que ce soit dans le GaAsN9 ou dans le GaAsN10. Aussi, en déterminant le temps de vie sur toute la largeur des bandes en question, nous avons remarqué une tendance similaire pour les deux échantillons. Cette tendance a été comparée au modèle théorique  $\tau \propto E_{B,X}^{3/2}$  et dans les deux cas, nous pouvons dire que la correspondance est assez bonne. À partir de cela, et sachant que ce modèle représente généralement des recombinaisons d'excitons liés, nous pouvons dire que les nouvelles bandes sont certainement des émissions de type excitonique.

Il nous reste à présent à rassembler les éléments étudiés tout au long de notre recherche afin de livrer des conclusions précises.

## CONCLUSION

Nous sommes à présent prêts à livrer nos conclusions quant aux émissions du composé GaAsN. Les études spectroscopiques effectuées par d'autres groupes sur des échantillons de GaAsN semblaient souvent montrer des émissions particulières, fines, fixes en énergie, indépendamment de la concentration d'azote, dites émissions d'états NN (*Cluster states*). Ces émissions étaient directement associées à la présence d'amas d'atomes d'azote dans le composé GaAsN, comme il existe dans le GaPN. Aussi, les énergies hypothétiques de ces états ont été calculées par le groupe de P.R.C. Kent et A. Zunger [7].

Notre intérêt premier était justement dirigé vers l'étude de ces émissions NN. Afin de vérifier la présence de ces pics, nous avons entamé notre recherche en prenant des spectres de photoluminescence conventionnelle sur trois échantillons de GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x = 0.02, 0.04$  et  $0.09\%$  d'azote). Cette première mesure ne montrant aucune émission de ce genre, nous avons tenté de les faire ressortir par des mesures en variation d'intensité d'excitation. Cette action n'a fait ressortir que les excitons dans les échantillons les plus concentrés. Aucune émission nouvelle pouvant correspondre aux états NN n'a été observée. À nouveau, dans le but de souligner les émissions en question, nous avons effectué des mesures de photoluminescence sélective. En excitant à l'énergie de l'exciton du GaAsN, certaines émissions impliquant un exciton et de l'azote auraient pu apparaître. Mais ces mesures n'ont montré aucune particularité dans tous nos échantillons. Tout cela nous amène donc à affirmer qu'il n'existe pas d'émissions NN, reliées aux amas d'azote dans nos échantillons. Ajoutons que

l'absence de ces émissions ne peut être associée à un manque de résolution ou à une présence trop importante d'impuretés. Nous avons effectivement utilisé un spectromètre double à haute résolution, ainsi qu'un montage de qualité. Aussi, nous avons estimé la concentration de carbone dans nos échantillons, et les résultats montrent clairement que cette concentration est trop faible pour masquer des émissions reliées aux amas d'azote.

Ces résultats obtenus initialement en photoluminescence nous ont porté à nous intéresser à la présence d'états localisés dans la bande interdite des échantillons à  $x=0.04$  et  $0.09\%$  d'azote. Vu la position énergétique de ces états dans les deux échantillons, notre hypothèse première a été que cette bande correspondait à une recombinaison de type  $(e, C)$  ou  $(D, C)$ . Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons commencé par étudier l'émission  $(e, C)$ ,  $(D, C)$  dans le GaAs par des mesures de PLE. Cela nous a servi à remarquer une signature bien particulière pour ces recombinaisons-là. Nous avons alors effectué des PLE sur les nouvelles bandes, mais les caractéristiques de ces mesures n'étaient en rien compatibles avec la signature dont il est question. Au lieu de creux excitoniques, nous avons des résonances excitoniques, et aucune résonance reliée à la présence de carbone et de donneurs quelconques n'a été détectée. Cela nous a donc amené à corriger notre hypothèse quant à ces nouvelles bandes. À partir de ces mesures de PLE, il nous a donc semblé plausible de relier ces émissions à des recombinaisons impliquant un exciton lié du GaAsN. En effectuant un recuit sur l'échantillon à  $x = 0.04\%$  et en reprenant des mesures de photoluminescence, nous avons éliminé l'hypothèse impliquant une impureté profonde extrinsèque. Il reste donc la forte possibilité d'un centre de recombinaison

intrinsèque, du type complexe d'azote. En effet, les calculs de P.R.C. Kent et A. Zunger [7] montraient des niveaux profonds reliés aux amas d'azote (voir tableau 1.6). De plus, ces amas étant influencés par leur environnement azoté, le caractère discret auquel nous pouvons nous attendre est perdu, ce qui explique la largeur de nos bandes dans le GaAsN.

Enfin, afin de confirmer notre seconde hypothèse à propos des nouvelles bandes, nous avons effectué des mesures dans le domaine temporel, soit de la photoluminescence résolue dans le temps. Nous avons ainsi associé un temps de vie à chacune des émissions du GaAs dans le but de les comparer au temps de vie associé à la nouvelle bande. Cette comparaison nous a confirmé que l'émission présente uniquement dans les échantillons contenant de l'azote n'est pas une émission liée aux recombinaisons  $(e, C)$  ou  $(D, C)$ . Le temps de vie associé à la nouvelle bande est trop court pour que ce soit une recombinaison de ce type. D'un autre côté, en effectuant des mesures semblables sur toute la largeur de la bande, nous avons observé un comportement comparable à un modèle théorique relié aux recombinaisons d'excitons liés ( $\tau \propto E_{B,X}^{3/2}$ ).

Revenons à présent au premier chapitre où les travaux de différents groupes ont été exposés. Nous avons alors souligné le fait que l'équipe de T. Taliercio montrait des résultats très distincts. En comparant à présent nos résultats aux leurs, nous voyons clairement que notre échantillon à  $x = 0.09\%$  montre des spectres très similaires à leur échantillon à  $x = 0.1\%$ , fabriqué par MOCVD. Les interprétations de chaque équipe sont toutefois différentes, puisque nous ne croyons pas que la nanostructure créée par les deux méthodes de croissance soit assez différente pour donner

dans un cas des états distincts et dans l'autre, à plus faible concentration d'azote, des états entrechevauchés. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, tous nos résultats tendent vers la conclusion d'une bande de recombinaisons d'excitons liés à un complexe d'azote.

En conclusion, nous pouvons affirmer qu'il n'existe pas d'émissions directement reliées aux états NN dans nos échantillons de GaAsN. Il nous semble donc possible que ces émissions impliquent la présence d'un élément extrinsèque au composé GaAsN puisqu'elles semblent fortement dépendre de la méthode de croissance utilisée. Aussi, nous avons montré que la nouvelle bande apparaissant dans les composés azotés n'est pas due à des recombinaisons  $(e, C)$  ou  $(D, C)$ . Nous l'associons plutôt à des recombinaisons d'excitons liés à des complexes d'azote. Il faut tout de même garder en tête que les mesures en variation d'intensité d'excitation ne favorisaient pas cette nouvelle bande. Cela semble donc tendre vers l'hypothèse impliquant un centre de recombinaison de faible concentration. Il serait donc intéressant d'effectuer d'autres mesures sur les échantillons à plus grande concentration afin de montrer la reproductibilité de nos résultats. Finalement, une mesure de l'arrangement des atomes d'azote dans nos composés de GaAsN pourrait être faite par microscopie à balayage à effet tunnel. Cela fournirait plus d'information sur les complexes d'azote et nous amènerait éventuellement à comprendre la nature de tous les éléments en jeu.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Riechert, A. Ramakrishnan, and G. Steinle. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**(8) :892–897, 2002.
- [2] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.*, **89**(11) :5815–5875, 2001.
- [3] L. Bellaiche, S.-H. Wei, and Alex Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, **70**(26) :3558–3560, 1997.
- [4] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, James E. Bernard, and Alex Zunger. *Physical Review B*, **42**(15) :9622–9649, 1990.
- [5] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. *J. of Appl. Phys.*, **94**(6) :3675–3696, 2003.
- [6] S. Francoeur, M. J. Seong, M. C. Hanna, J. F. Geisz, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu. *Phys. Rev. B*, **68**(7) :075207, 2003.
- [7] P. R. C. Kent and Alex Zunger. *Phys. Rev. B*, **64**(11) :115208, 2001.
- [8] Toshiki Makimoto, Hisao Saito, Toshio Nishida, and Naoki Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.*, **70**(22) :2984–2986, 1997.
- [9] T. Taliercio, R. Intartaglia, B. Gil, P. Lefebvre, T. Bretagnon, U. Tisch, E. Finkman, J. Salzman, M.-A Pinault, M. Laugt, and E. Tournie. *Phys. Rev. B*, **69**(7) :073303, 2004.
- [10] G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, M. Cote, R. Leonelli, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, and R. A. Masut. *Phys. Rev. B*, **70**(3) :035315, 2004.
- [11] D. Bimberg, H. Munzel, A. Steckenborn, and J. Christen. *Phys. Rev. B*, **31**(12) :7788–7799, 1985.

- [12] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, and H. Lipsanen. *J. Cryst. Growth*, **221** :456, 2000.
- [13] P. J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrodt, J. Koch, F. Hohnsdorf, W. Stolz, P. M. A. Vicente, and J. Camassel. *Appl. Phys. Lett.*, **76**(23) :3439–3441, 2000.
- [14] R. Chtourou, F. Bousbih, S. Ben Bouzid, F. F. Charfi, J. C. Harmand, G. Ungaro, and L. Largeau. *Appl. Phys. Lett.*, **80**(12) :2075–2077, 2002.
- [15] Steven R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, and B. E. Hammons. *Appl. Phys. Lett.*, **74**(5) :729–731, 1999.
- [16] J. F. Geisz and D. J. Friedman. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**(8) :769–777, 2002.
- [17] I. A. Buyanova, W. Chen, and B. Monemar. *MRS*, **6**(2), 2001.
- [18] W. G. Bi and C. W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **70**(12) :1608–1610, 1997.
- [19] S. Sakai, Y. Ueta, and Y. Terauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** :4413, 1993.
- [20] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(6) :1221–1224, 1999.
- [21] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz. *J. Appl. Phys.*, **86**(4) :2349–2351, 1999.
- [22] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, T. Suski, J. F. Geisz, K. Hingerl, W. Jantsch, D. E. Mars, and W. Walukiewicz. *Phys. Rev. B*, **65**(3) :035207, 2002.

- [23] J. Wu, W. Shan, and W. Walukiewicz. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**(8) :860–869, 2002.
- [24] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Yong Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(16) :3312–3315, 1999.
- [25] P. R. C. Kent and Alex Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **86**(12) :2613–2616, 2001.
- [26] X. Liu, M.-E. Pistol, and L. Samuelson. *Phys. Rev. B*, **42**(12) :7504–7512, 1990.
- [27] S. Francoeur, S. A. Nikishin, C. Jin, Y. Qiu, and H. Temkin. *Appl. Phys. Lett.*, **75**(11) :1538–1540, 1999.
- [28] Yong Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H. P. Xin, and C. W. Tu. *Phys. Rev. B*, **63**(8) :085205, 2001.
- [29] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, and C.J. Frosch. *Phys. Rev. Lett.*, **15** :857, 1965.
- [30] Yong Zhang, B. Fluegel, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu. *Phys. Rev. B*, **62**(7) :4493–4500, 2000.
- [31] F. Bassani and G. Pastori Parravicini. *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, (Pergamon, New York), 1975.
- [32] E. F. Schubert, E. O. Gobel, Y. Horikoshi, K. Ploog, and H. J. Queisser. *Phys. Rev. B*, **30**(2) :813–820, 1984.
- [33] P. Y. Yu and M. Cardona. *Springer*, page 272, 1996.
- [34] A. T. Hunter and T. C. McGill. *Appl. Phys. Lett.*, **40**(2) :169–171, 1982.
- [35] Z. H. Lu, M. C. Hanna, D. M. Szmyd, E. G. Oh, and A. Majerfeld. *Appl. Phys. Lett.*, **56**(2) :177–179, 1990.

- [36] G. Bentoumi and R. Leonelli. *Publications internes, Université de Montréal*, 2004.
- [37] M. Bissiri, G. Baldassarri Høger von Høgersthal, A. Polimeni, V. Gaspari, F. Rannalli, M. Capizzi, A. Amore Bonapasta, F. Jiang, M. Stavola, D. Gollub, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel. *Phys. Rev. B*, **65**(23) :235210, 2002.
- [38] A. Polimeni, G. Baldassarri Höger von Högersthal, M. Bissiri, M. Capizzi, A. Frova, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**(8) :797–802, 2002.
- [39] E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvili. *Fiz. Tverd. Tela*, **4** :1029, 1962.