



HAL
open science

Émission infrarouge sous champ électrique dans le cristal de ZnSe dopée au chrome

Julien Jaeck

► **To cite this version:**

Julien Jaeck. Émission infrarouge sous champ électrique dans le cristal de ZnSe dopée au chrome. Engineering Sciences [physics]. Ecole Polytechnique X, 2009. English. NNT : . pastel-00005791

HAL Id: pastel-00005791

<https://pastel.hal.science/pastel-00005791>

Submitted on 11 Feb 2010

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

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



LABORATOIRE
DE PHOTONIQUE
ET DE NANOSTRUCTURES



Laboratoire de Photonique et de Nanostructures
CNRS – UPR20

École Doctorale de l'École Polytechnique

Émission infrarouge sous champ électrique dans le cristal de ZnSe dopé au chrome

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 15 Décembre 2009

pour l'obtention du

Diplôme de Docteur de l'École Polytechnique
Spécialité Physique

par

Julien JAECK

Composition du jury

Rapporteurs : M. Alain BRAUD
M. Pierre GALTIER

Examineurs : M. Riad HAÏDAR
M. Sergey MIROV
M. Emmanuel ROSENCHER

Directeur de Thèse : M. Jean-Luc PELOUARD

Invité : M. Eric BRINGUIER

A celle qu'il est inutile de citer,
et dont la présence hante toutes ces lignes.
Avec tout mon amour

*Quand disgracié de la fortune et du regard humain,
seul je lamente mon sort déjeté,
et j'importune le ciel sourd avec mes cris insensés,
et regarde sur moi et maudis mon destin,*

*Me voulant comme un homme plus riche en espoir,
fait comme lui, aussi fourni d'amis ;
enviant l'art de l'un, l'influence de l'autre,
mal contenté par tout ce qui le plus me plaît ;*

*Pourtant me méprisant presque dans ces pensées
par chance je pense à toi ;
et alors mon état — pareil à l'alouette montant au point du jour —
de terre morne vient chanter l'hymne au seuil du ciel.*

*Car ton amour nouveau ramène tel arroi,
que je dédaigne de changer mon état pour celui des rois.*

William SHAKESPEARE, Sonnet 29.

Remerciements

VOILÀ LE MOMENT tant attendu ! Les remerciements marquent la fin de la rédaction pour tous les thésards et également un début pour le lecteur. C'est un moment de soulagement, le point final du manuscrit ! mais il s'agit avant tout du moment où on prends conscience du chemin parcouru pendant ces trois années.

Ce chemin a débuté à l'ONERA par une visite de laboratoire. C'est amusant comme certaines choses marquent ; la bonne humeur, la passion, le dynamisme. Riad, tu as été mon premier contact dans ce laboratoire et je tiens donc à te réserver la première place. Sincèrement, sans toi, je ne suis pas sûr que ma thèse se serait aussi bien passée. Tu as toujours été là pour me redonner le petit coup de pouce qui me manquait. Ton enthousiasme restera légendaire ! Toute ma gratitude va également pour Emmanuel ROSENCHER, mon « sergent recruteur », puisque c'est en tant qu'un de ses élèves que j'ai pu découvrir l'ONERA et l'équipe CIO. Par la suite, nos discussions très riches scientifiquement m'ont beaucoup aidé dans mon cheminement.

Je me dois également de remercier Jean-Luc PELOUARD et Fabrice PARDO, du CNRS/LPN qui ont bien voulu m'accueillir, d'abord en stage puis en thèse. Cela n'a pas dû être simple d'accepter un étudiant qui risquait de polluer toute la salle blanche avec ses échantillons bizarres. Je suis également fier d'avoir participé au rapprochement entre l'ONERA et le CNRS/LPN. Cela n'a pas toujours été facile de concilier les différents points de vue, mais ces différences m'ont beaucoup appris, aussi bien sur moi-même que scientifiquement — oui, Gregory, je copie un peu tes remerciements.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Pierre GALTIER et Alain BRAUD pour avoir accepté d'être mes rapporteurs. J'espère que la lecture de ce manuscrit a été plus plaisante que son long accouchement. Tous mes remerciements vont également à Sergey MIROV qui m'a fait l'honneur d'être membre de mon jury malgré la barrière de la langue. *I deeply thank you for your interest in my work.*

Au-delà des remerciements c'est toute mon amitié que j'aimerais exprimer aux membres

de l'ONERA et du CNRS/LPN avec qui j'ai pu travailler. Jérôme et Joël, merci d'avoir tenté de comprendre mon travail, même si je n'ai pas pu vous faire votre corps noir par effet Joule. Nos nombreuses discussions —parfois fort éloignées de la science— ont toujours été très enrichissantes. Je dois également te remercier, Nathalie car tu m'as fait découvrir les joies de la salle blanche. Salle blanche qui ne serait pas la même sans la bonne humeur et les précieux conseils de Christophe. Sans vous deux, je ne pense pas sincèrement que j'aurai pu sortir autant de « bons » échantillons! Michel, merci de m'avoir laissé t'électrocuter, tu as créé ma réputation de Monsieur 100000 Volts et je t'en remercie! Marcel et Marc, je vous remercie pour votre aide au labo, longue vie au Python! Aucune de mes expériences n'aurait vu le jour sans les doigts d'or d'Eric, merci à toi pour ton aide constante. Petite aparté pour Alain le grand pourvoyeur de distraction, ta jovialité a été rafraichissante et tu m'as permis de m'évader plus d'une fois grâce à tes livres, ce qui s'est révélé très salutaire. Tu as indirectement beaucoup contribué à la réussite de mon travail — étonnant non? Merci enfin à tous les autres, Patricia, Nicolas, Philippe, Sabine, Sophie, Isabelle, Sylvie, Stéphane, cela a été un réel plaisir de travailler à vos cotés pendant ces trois années.

Place à mes « compagnons d'infortunes », anciens et nouveaux thésard, avec qui j'ai partagé de très bons moments et cela malgré nos déménagements successifs de bureau en bureau! Merci aux anciens qui ont ouvert la voie, Sabrina la joviale, Sylvain le surfeur, Judikaël le breton, Carine la riieuse, Gregory le collègue d'Alsace! Petit bonus pour Gregala, qui a également épongé les plâtres de la collaboration entre l'ONERA et le CNRS/LPN.

Il paraît que le crû de thésards 2006 a été bon, c'est sûrement grâce à toute la bonne humeur qui nous a accompagnée tous les six pendant trois ans. Ce fut un réel plaisir — et un privilège — de partager les hauts et les bas avec vous tous! Merci donc à Guillaume, Bruno, Sophie, Baya et Suzanne! Petit bonus encore pour Sophie, merci de m'avoir supportée dans le même bureau pendant plus d'un an. J'espère que je ne t'ai pas trop dérangé pendant ta rédaction!

Aux petits nouveaux, Patrick, Frédéric, Charlie, Martin, Florence, je dirai bon courage! vous verrez à la fin, on ne sait pas comment ni pourquoi, mais ça finit bien! Courage également à ceux des autres équipes, comme SLM avec qui j'ai pu participer à des congrès, Fabien, Jean-Baptiste.

Merci enfin à tous les autres qui m'ont aidé pendant mon travail, en particulier l'équipe ERIO à l'ONERA, pour leurs coups de pouce, leur prêt de matériels —promis je vais le rendre— ou simplement les discussions que nous avons pu avoir. Merci donc à Christophe, Didier, Hélène, Laurent, Mathieu et Stéphane. Je tiens aussi à remercier l'équipe de la salle blanche du CNRS/LPN, en particulier Christophe, Kamel et Laurent, merci de m'avoir accueilli et aider lors de mes tâtonnements. Merci également à l'équipe du CNRS/GEMAC, Saïd et Christelle, merci pour les premiers échantillons et pour l'aide que vous avez pu m'apporter. Et enfin merci à toute l'équipe du secrétariat du DOTA, merci d'avoir répondu aux questions du petit thésard de passage. Merci donc à Valérie, Christelle, Brigitte, Corinne et Philippe, votre aide a été précieuse.

Bien sûr, je ne serai pas là non plus sans le soutien constant de ma famille et de mes amis. Merci donc à mes parents, Paul et Françoise, ainsi que toute la fratrie JAECK et

conjoint, Sébastien et Corinne, Nicolas et Catherine, Emmanuelle et Nicolas. Merci à mes amis d'avoir été patient avec moi et mes lubies, un grand merci à Florie et Jean-Michel, Kristopher, Arthur, Cédric, Mathieu et tous les autres si nombreux !

Maintenant la crainte rejoint le soulagement, comment pourrais-je n'oublier personne ? Tant de personnes m'ont aidées qu'il va être difficile de tous vous représenter à votre juste valeur ici. Ces quelques lignes sont trop petites pour exprimer à tous mes remerciements. Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont pu contribuer à cette thèse par leurs actions, leurs soutiens ou simplement leur présence.

*From this day to the ending of the world,
But we in it shall be remember'd;
We few, we happy few, we band of brothers;
For he to-day that sheds his blood with me
Shall be my brother;*

*Et d'aujourd'hui à la fin des siècles,
Ce jour solennel ne passera jamais, sans qu'il n'y soit fait mention de nous;
De nous, petit nombre d'heureux, frères d'armes :
Car celui qui verse aujourd'hui son sang avec moi
Sera mon frère.*

William SHAKESPEARE, Henry V, Acte IV, scène 3.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction	1
I Partie I	9
1 Propriétés physiques et cristallines	11
1.1 Présentation cristallographique	11
1.2 Le chrome dans Cr : ZnSe	12
1.2.1 Position dans la maille cristalline	12
1.2.2 Niveaux Électroniques du chrome	13
1.3 Fabrication et dopage du Cr : ZnSe mono-cristallin	16
1.3.1 Dopage pendant la croissance	17
1.3.2 Dopage par diffusion	18
1.4 Conclusion	19
2 Propriétés optiques et mécanismes d'émission infrarouge liées au chrome	21
2.1 Mécanismes de photoluminescence dans les semi-conducteurs	21
2.1.1 Structures de bande	21
2.1.2 Phénomènes de luminescence	23
2.2 Propriétés spectrales du ZnSe et du Cr : ZnSe	26
2.2.1 Spectrométrie infrarouge	26
2.2.2 Spectrométrie visible	27
2.2.3 Cas des forts niveaux de dopage	28
2.2.4 Autres transitions optiques	32
2.3 Émission infrarouge liée au chrome	33

2.3.1	Lasers infrarouge à base de métaux de transition	33
2.3.2	Luminescence infrarouge entre 2 et 3 μ m	33
2.3.3	Bande d'absorption du chrome dans ZnSe	36
2.3.4	État de l'art des lasers infrarouges à base de Cr:ZnSe	39
2.4	Conclusion	40
3	Propriétés électriques et mécanismes d'excitation électrique du chrome	43
3.1	ZnSe, un semi-conducteur à large gap	43
3.2	Les mécanismes d'électroluminescence dans les semi-conducteurs	45
3.2.1	Électroluminescence infrarouge de Fe:InP	45
3.2.2	Électroluminescence visible dans ZnSe	47
3.2.3	Mécanismes d'excitation du chrome dans ZnSe	48
3.3	Conclusion	49
II	Partie II	51
4	Électroluminescence du Cr:ZnSe, Approche préliminaire	53
4.1	Caractérisation électrique des échantillons	53
4.1.1	Présentation des échantillons de Cr:ZnSe	54
4.1.2	Montage expérimental	54
4.2	Résultats expérimentaux : Première émission infrarouge	55
4.2.1	Caractéristiques électriques de l'échantillon A2	56
4.2.2	Émission infrarouge entre 2 et 3 μ m	57
4.2.3	Identification de l'émission infrarouge	58
4.3	Discussion et commentaires	61
5	Le dopage en chrome : mesures expérimentales et présentations des échantillons	63
5.1	Méthodes de mesure du dopage	63
5.1.1	Mesures par absorption dans l'infrarouge	63
5.1.2	Mesures par spectrométrie de masse	66
5.1.3	Conclusion	71
5.2	Présentation des échantillons et de leur dopage	71
5.2.1	Échantillons issus de la collaboration avec le CNRS/GEMAC	71
5.2.2	Échantillons commerciaux	79
5.2.3	Du dopage et de son uniformité	82
5.3	Bilan et perspectives	85
6	Fabrication des dispositifs et verrous technologiques	89
6.1	Méthode de fabrication des échantillons de Cr:ZnSe	89
6.1.1	Description des échantillons	89
6.1.2	Procédés de fabrication des électrodes	91
6.2	Amélioration des dispositifs	95
6.2.1	Diminution de la résistivité par co-dopage Aluminium	97

6.2.2	Mesures électriques impulsionnelles	102
6.3	Conclusion	105
III	Partie III	107
7	L'ensemencement optique : Mécanisme d'excitation du chrome	109
7.1	L'ensemencement optique : description des mécanismes	109
7.1.1	Excitation aux hautes énergies : $h\nu > E_{\text{gap}}$	109
7.1.2	Excitation sous le gap : $h\nu < E_{\text{gap}}$	110
7.2	Étude de la photo-conductivité spectrale du Cr:ZnSe	112
7.2.1	Montage expérimental	112
7.2.2	Commentaires préliminaires	113
7.2.3	Premiers résultats sur les échantillons de première génération	115
7.2.4	Résultats sur les échantillons de seconde génération	118
7.3	Conclusion	120
8	Transport électrique dans Cr:ZnSe	123
8.1	Transport dans un semi-conducteur sous excitation au-dessus du gap	123
8.1.1	Description phénoménologique	123
8.1.2	Équation du transport électrique	125
8.2	Caractéristiques électriques du Cr:ZnSe sous excitation optique $h\nu > E_{\text{gap}}$	131
8.2.1	Montage expérimental	131
8.2.2	Résultats expérimentaux	133
8.3	Conclusion	135
9	Émission infrarouge exaltée par champ électrique	137
9.1	Montage expérimental de photoluminescence sous champ électrique	138
9.2	Émission sous champ pour une excitation optique $h\nu > E_{\text{gap}}$	140
9.2.1	Contexte expérimental	140
9.2.2	Interprétation des résultats	143
9.3	Émission exaltée sous champ pour une excitation optique pour $h\nu < E_{\text{gap}}$	145
9.3.1	Photoluminescence induite par une excitation à 532nm	145
9.3.2	Excitation électrique sous haute tension pulsée	148
9.3.3	Caractéristiques intensité-tension-émission	157
9.4	Conclusion	165
	Conclusion générale	167
	Liste des échantillons	172
	Bibliographie	180
	Table des figures	184

Liste des tableaux

185

Introduction

MON TRAVAIL DE THÈSE s'inscrit au sein d'un projet plus large dont l'objectif est de développer une source laser par excitation électrique dans un semi-conducteur massif, le ZnSe dopé au chrome, pour obtenir une émission dans l'infrarouge, accordable entre 2 et 3 μm .

Il s'agit de l'idée directrice que j'ai toujours eue à l'esprit au cours de ma thèse. C'est un objectif à plus long terme que mes trois années de travail mais c'est une entreprise passionnante qui a l'avantage de parcourir et de nécessiter différents pans de la physique.

Mais avant de nous plonger directement dans le sujet, je vais dans cette introduction présenter le contexte de ce projet en commençant par les applications possibles des sources lasers dans l'infrarouge. Par la suite, nous verrons les choix possibles de lasers infrarouges et comment le Cr:ZnSe s'inscrit en tant que milieu amplificateur comme une alternative intéressante. Je terminerai cette introduction en donnant l'organisation de ce présent manuscrit.

Applications des sources lasers infrarouges accordables

Les lasers accordables

Intéressons nous dans un premier temps à la fin de la définition citée plus haut, « émission dans l'infrarouge, accordable entre 2 et 3 μm ». Un laser se définit généralement comme une source monochromatique, cohérente et directionnelle. Dans ce cas, quel est l'apport des sources accordables, dont on peut sélectionner la longueur d'onde d'émission, et à quoi peuvent elles servir dans l'infrarouge ?

Pour les physiciens et les chimistes voulant analyser la signature optique d'une molécule ou d'un gaz, il est plus simple de travailler sur un spectre ou un continuum de longueurs d'onde. C'est dans ce cadre qu'une source accordable peut se révéler très utile. En effet, la possibilité de choisir et modifier la longueur d'onde de travail du laser permet la détection de différents gaz polluants ayant chacun une signature spectrale différente.

Le domaine infrarouge est une zone connue pour présenter de nombreuses empreintes de gaz.¹ La figure 1 schématise le spectre d'absorption², principalement dû aux modes de vibration des molécules. Ainsi le CO₂ ou le CO peuvent être détectés ainsi que diverses molécules organiques simples. En contrepartie, il y a peu de sources lasers disponibles dans la gamme de longueurs d'onde entre 2 et 3 μm .³

Une autre possibilité d'application concerne le milieu biomédical. Cette fois le milieu de transmission n'est plus l'atmosphère, mais plutôt un milieu aqueux. Si on regarde le spectre de transmission de l'eau, on peut observer un minimum de transmission entre 2 et 3 μm (voir la figure 2). L'intérêt des sources accordables dans les applications biomédicales réside dans la possibilité de mesurer à travers les tissus biologiques.

Sources dans l'infrarouge lointain

En raison des bandes de transmission de l'atmosphère, entre 3 et 5 μm et 8 et 12 μm en particulier, les lasers dans l'infrarouge moyen et lointain sont très intéressants. Rappelons que le rayonnement d'un corps noir à température ambiante présente un pic d'émission à 10 μm . La bande III, entre 8 et 12 μm est donc particulièrement utile pour l'imagerie thermique.

Les sources infrarouges pouvant fonctionner dans cette zone sont rares, la plus courante étant le laser à CO₂ qui émet à 10,6 μm . Les lasers à semi-conducteur à base de « sels de plombs » (PbTe, PbSe, PbSSe par exemple⁴) émettent entre 4 et 20 μm mais ils nécessitent un refroidissement cryogénique⁵. Je pourrais également citer les lasers à cascade quantique ou QCL, détaillés plus précisément dans la partie suivante. Le Cr:ZnSe n'est malheureusement pas une solution à ce besoin, mais il peut y contribuer.

Les OPO ou oscillateurs paramétriques optiques sont des dispositifs permettant l'addition ou la soustraction de fréquences lumineuses, leur utilisation est de plus en plus fréquent, car ils sont accordables sur un domaine de longueur d'onde. Cependant, il est nécessaire dans un premier temps de les pomper par un premier laser ; c'est ici que peut intervenir le Cr:ZnSe. Dans un matériau comme le ZnGeP₂, en l'excitant entre 2 et 3 μm , il est possible d'obtenir une émission entre 8 et 12 μm (voir la figure 3)⁶.

¹HANST et al. 1973.

²RABLAU 1999.

³TITTEL et al. 2003.

⁴HESSE et al. 1975.

⁵LISCHKA 1982 ; TACKE 2001.

⁶CARRIG et al. 2002.

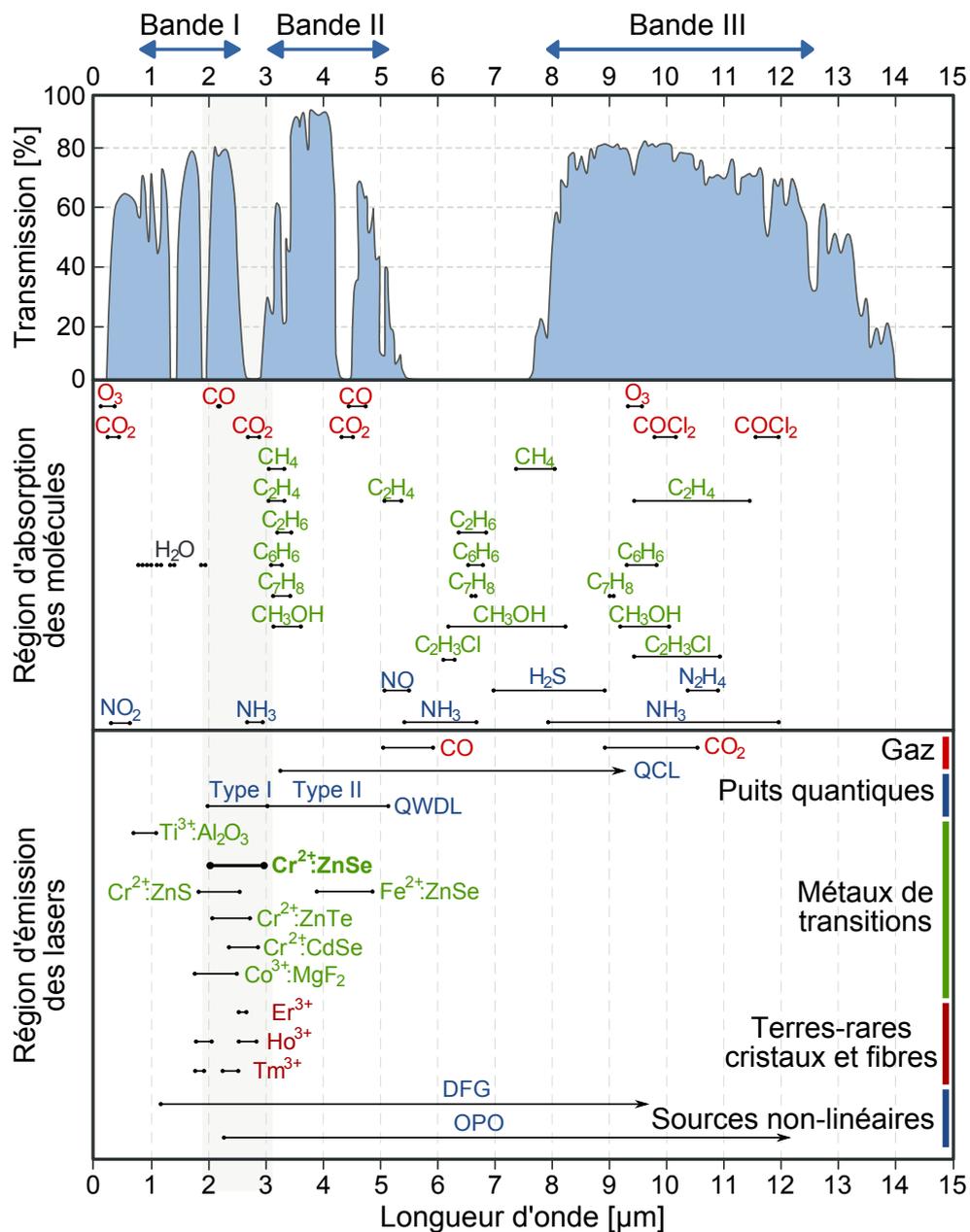


FIGURE 1 – Spectre de transmission de l'atmosphère dans l'infrarouge, les principales zones d'absorption des molécules sont indiquées ainsi que les sources laser existantes, d'après RABLAU 1999; TITTEL et al. 2003

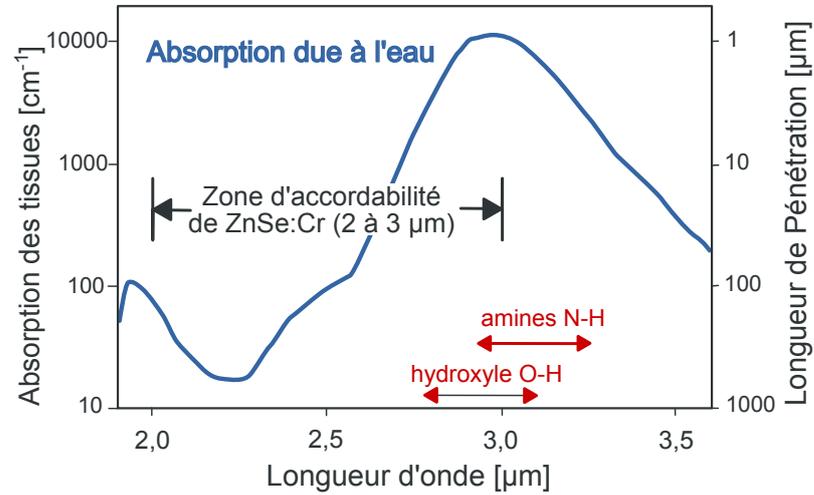


FIGURE 2 – Spectre d'absorption de l'eau dans les tissus biologiques, la zone d'accordabilité des lasers par pompage optique à base de Cr:ZnSe est indiquée, d'après SOROKINA 2004

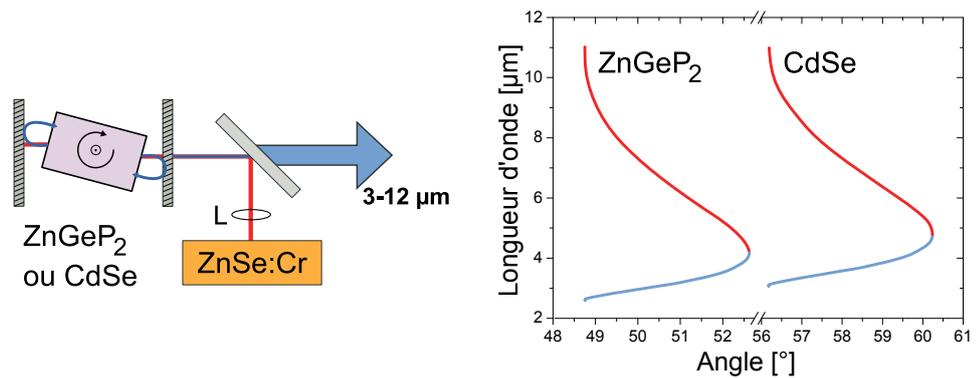


FIGURE 3 – Schéma de fonctionnement d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) avec la courbe d'accord de phase de deux matériaux le ZnGeP₂ et le CdSe, candidat pour la génération dans l'infrarouge lointain.

Après avoir fait ce tour de quelques applications possibles dans l'infrarouge, il est important de faire le lien avec les sources existantes. La figure 1 montre un premier aperçu des systèmes existants, mais il est important de voir comment se positionnent les lasers à base de Cr:ZnSe.

Les sources lasers infrarouges

Avec la première réalisation d'un laser à base de rubis ou $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, T. H. MAIMAN *et al.*⁷ ont ouvert tout un pan de la physique. Un constat se dégage cependant au vu de la figure 1. Il existe de plus en plus de sources lasers émettant dans les longueurs d'onde du visible, de l'ultra-violet et de l'infrarouge. Petit à petit, les progrès ont permis de couvrir l'ensemble du spectre. Les sources possibles entre 2 et 3 μm sont :

- les sources à base de cristaux non-linéaires fonctionnant sur une large bande. On peut citer les générateurs de fréquences, (SHG pour la génération de fréquence double par exemple) et les OPO dont j'ai rapidement parlé précédemment. Les cristaux les plus utilisés sont le LiNbO_3 et le GaAs; on peut noter que le ZnSe possède également de bonnes propriétés non-linéaires et qu'il est possible de réaliser de telles sources avec ce cristal⁸.
- les diodes lasers à base de puits quantiques, uniques (QWDL) ou en cascade (QCL), fonctionnant sur toute la gamme infrarouge. Le principe est de réaliser un empilement de couches de différents matériaux semi-conducteurs. Il est ainsi possible de contrôler la forme du gap, on crée alors des puits de potentiels, introduisant de nouveaux niveaux électroniques. Le contrôle très fin lors de la fabrication permet de placer à volonté ces niveaux et donc de choisir précisément les transitions et donc les longueurs d'onde émises. Il est possible d'obtenir des émissions intenses de l'ordre du watt, mais accordables sur une dizaine de nanomètres en raison de la nature même de ces dispositifs.⁹

Le cas des lasers à cascade quantique est plus compliqué, mais le principe reste le même, on s'arrange pour pouvoir faire transiter un même électron dans plusieurs puits, ce qui permet de le réutiliser pour l'émission de photons¹⁰. Ces dispositifs sont commercialisés et ils couvrent une large région du spectre infrarouge, région en constante croissance de 3–30 μm . Il est même possible d'atteindre le domaine des émissions térahertz¹¹. Nous reviendrons par la suite un peu plus en détails sur leur fonctionnement. Cependant, il est pour l'instant difficile de descendre en dessous des 3 μm , la limite étant dictée par les énergies de gap des semi-conducteurs utilisés.

⁷MAIMAN 1961.

⁸Haidar *et al.* 2003.

⁹JOULLIÉ *et al.* 2003.

¹⁰FAIST *et al.* 1994.

¹¹BELKIN *et al.* 2007.

- les lasers à base de semi-conducteurs nécessitant souvent un refroidissement cryogénique et limités par l'effet AUGER, qui diminue la densité de porteurs minoritaires et donc diminue l'efficacité de l'inversion de population, ce qui a pour conséquence de diminuer le gain.
- les lasers à base de terres-rares dont l'accordabilité est plus limitée, comme $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$ émettant entre 1,75 et 2,5 μm^{12} , ou les cristaux à base de Thulium, $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$ entre 1,87 et 2,16 μm^{13} et $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$ entre 2,2 et 2,46 μm^{14} .

Ainsi en 1996, la première démonstration d'un laser par pompage optique à base de $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ a été mise en évidence¹⁵, ce matériau est devenu un nouveau candidat pour l'émission dans l'infrarouge proche. Basé sur un composé semi-conducteur II-VI bien connu pour ses excellentes propriétés de transmission entre 0,5 et 20 μm , ce laser pompé optiquement s'est imposé comme un bon challenger.

Ce cristal ne présente pas les défauts majeurs et récurrents des autres sources existantes. Il fonctionne à température ambiante, l'énergie des phonons étant très faible (31 meV) ; il y a également peu de pertes non radiatives. Le rendement quantique mesuré est excellent, proche de l'unité, ce qui a permis de réaliser rapidement des lasers de forte puissance. Et enfin, basé sur le chrome, un ion optiquement actif piégé dans la maille cristalline et donc soumis à son action, le spectre d'émission est particulièrement étendu, entre 2 et 3 μm . Ce matériau a été décrit dans la littérature comme étant l'équivalent pour l'infrarouge du laser $\text{Ti}:\text{saphir}^{16}$.

Ce matériau présente cependant plusieurs inconvénients. Je les détaillerai par la suite, mais le principal concerne la mise en œuvre du pompage optique. Pour exciter le chrome dans la matrice ZnSe , il faut utiliser une source entre 1,5 et 1,9 μm . Or il y a peu de sources lasers dans ces longueurs d'onde, ou du moins celles qui existent — et que j'ai citées précédemment comme le $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$ — ne sont pas toutes disponibles commercialement. Il est donc difficile de faire sortir ce montage des laboratoires, son encombrement et sa complexité étant trop importants.

Pour éliminer ces contraintes, le pompage électrique du matériau est particulièrement adapté, pour peu qu'un rendement d'électroluminescence efficace puisse être obtenu. Les montages « tout optiques » sont certes très efficaces et puissants, mais ils présentent l'inconvénient d'être peu transportables ou embarcables dans des avions, car ils sont très sensibles aux vibrations. Une excitation purement électrique permettrait de corriger ces défauts. Il faut cependant valider ce concept, illustré par la figure 4 ; c'est là l'objectif de mon travail.

¹²KOECHNER 1996.

¹³STONEMAN et al. 1990.

¹⁴PINTO et al. 1994.

¹⁵DELOACH et al. 1996.

¹⁶SOROKINA 2004.

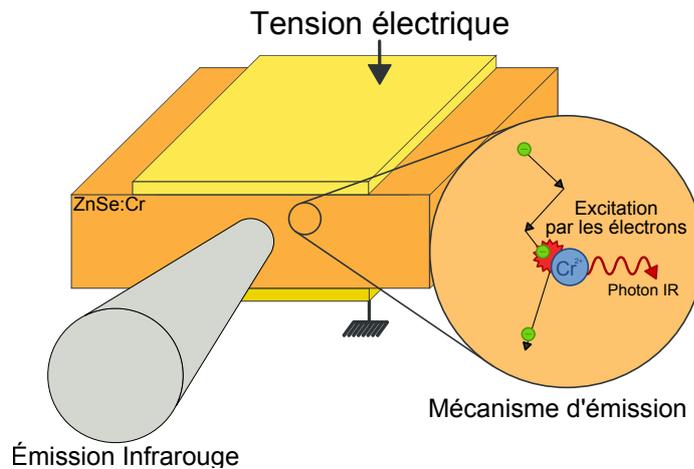


FIGURE 4 – Représentation schématique d'un laser pompé électriquement à base de Cr:ZnSe, l'excitation se réalise entre deux électrodes, les électrons circulant dans le circuit transférant leur énergie aux atomes de chrome.

Organisation du manuscrit

Mon manuscrit est divisé en trois parties. La première partie sera consacrée au matériau Cr:ZnSe, j'y présenterai ses principales propriétés cristallographiques, optiques et électriques. Dans cette introduction, j'ai brièvement présenté certaines qualités de ce cristal semi-conducteur ; nous verrons plus en détail ces éléments au travers d'un état de l'art sur le Cr:ZnSe et des mesures que j'ai pu réaliser. Cette partie me permettra aussi de définir de façon générale les concepts physiques et les méthodes que j'utiliserai dans la suite.

La seconde partie s'intéressera plus particulièrement aux éléments nouveaux ou inattendus que nous avons observés dans le Cr:ZnSe, en particulier ceux concernant l'électroluminescence. J'insisterai notamment sur les aspects liés au dopage, aux procédés de fabrication des échantillons et sur les expériences préliminaires d'électroluminescence. Cette partie sera entièrement basée sur mes travaux et j'y présenterai les échantillons étudiés et des observations préliminaires.

Enfin la troisième et dernière partie concernera plus particulièrement le transport électronique dans le Cr:ZnSe. Nous y verrons les techniques mises en œuvre lors des mesures de transport et d'émission infrarouge. J'y présenterai ainsi les éléments de modélisation qui nous ont permis d'appréhender un peu plus le comportement électro-optique du Cr:ZnSe. L'accent sera mis sur les résultats expérimentaux d'émission infrarouge sous champ électrique lors d'un ensemencement optique dans le visible.

Pour finir, je détaillerai les perspectives à l'issue de mon travail. Nous verrons ainsi les points qu'il faut encore approfondir pour affiner notre compréhension des mécanismes d'excitation, mais également les dispositifs de seconde génération que l'on peut envisager à la suite de mes travaux de thèse.

Première partie

Partie I

Chapitre

1

Propriétés physiques et cristallines

Sommaire

1.1	Présentation cristallographique	11
1.2	Le chrome dans Cr : ZnSe	12
1.2.1	Position dans la maille cristalline	12
1.2.2	Niveaux Électroniques du chrome	13
1.3	Fabrication et dopage du Cr : ZnSe mono-cristallin	16
1.3.1	Dopage pendant la croissance	17
1.3.2	Dopage par diffusion	18
1.4	Conclusion	19

1.1 Présentation cristallographique

Le ZnSe est un semi-conducteur de la famille des II–VI, c'est-à-dire composé d'un élément de la colonne II les métaux de transitions ici le zinc et d'un élément de la colonne VI, le sélénium. D'un point de vue cristallographique, ce matériau se présente principalement dans une structure « blende de zinc » — groupe de symétrie $F\bar{4}3m$.

Ainsi, d'une façon plus concrète, on peut dire que chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes de sélénium formant un tétraèdre régulier. La maille cristalline sous cette forme contient donc quatre molécules de ZnSe. La figure 1.1 permet de mieux visualiser cet agencement. Une deuxième forme, moins stable à température ambiante, a été récemment mise en évidence¹. Il s'agit d'une forme wurzite de type hexagonale — groupe de symétrie $P6_3mc$.

Le tableau 1.1 résume les principales caractéristiques cristallographiques du ZnSe. Nous pouvons noter d'ores et déjà que cette structure cristalline présente une faible énergie de phonon optique (31 meV) ce qui a deux effets : tout d'abord la transmission du matériau s'étend jusque dans l'infrarouge lointain et ensuite, les mécanismes non-radiatif multi-phonon vont être minoritaires ce qui va améliorer la durée de vie d'émission même à température ambiante. Le ZnSe a ainsi été remarqué pour son rendement quantique optique proche de l'unité² — défini comme le rapport entre la durée de vie de fluorescence par la durée de vie radiative .

Ces éléments font du ZnSe un bon matériau pour les lasers. De plus, la conductivité

¹LEUNG et al. 2006; SHAN et al. 2006.

²SENNAROGLU et al. 2006.

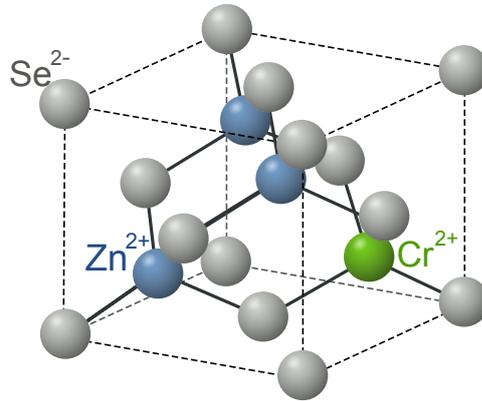


FIGURE 1.1 – Maille cristalline du ZnSe

thermique du ZnSe est élevée ($C_T = 18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) comprise entre celle du YAG et celle du saphir — respectivement $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ainsi, le ZnSe présente une bonne dissipation thermique comparable à celle du YAG ou du saphir, ce qui est nécessaire pour la réalisation de laser puissant.

Cependant, il présente également un fort coefficient thermo-optique. Ce dernier caractérise les variations de l'indice de réfraction lors des variations de température, qui peuvent être très importantes lors d'une utilisation laser. Il se crée alors des effets parasites de lentilles thermiques³. Pour ce type d'utilisation il est alors nécessaire de prévoir un système de refroidissement.

1.2 Le chrome dans Cr:ZnSe

1.2.1 Position dans la maille cristalline

Ainsi, nous l'avons vu précédemment, ce matériau semble être un bon candidat en tant que matrice hôte pour les métaux de transitions, les principaux pour l'infrarouge sont le Fe et le Cr. Ces derniers sont caractérisés par une couche électronique de type $3d$ incomplète. Lorsqu'on les insère dans la matrice cristalline du ZnSe, ils prennent la place du zinc en position substitutionnelle. Ceci a été mis en évidence par des mesures par résonance magnétique électronique⁴. D'un point de vue cristallographique, le chrome possède un rayon ionique de $0,88 \text{ \AA}$ peu différent de celui du zinc de $0,905 \text{ \AA}$. Il y a donc peu de déformation de la maille cristalline lors du dopage.⁵

³SOROKINA 2004.

⁴GODLEWSKI et al. 1980.

⁵BURGER et al. 2001.

Propriété	Valeur	Référence
Paramètre de maille	cubique $a = 5,65 \text{ \AA}$ hexagonal $a = b = 3,99 \text{ \AA}$ et $c = 6,55 \text{ \AA}$	BURGER et al. 2001
Rayon ionique	$R(\text{Zn}^{2+}) = 0,88 \text{ \AA}$ $R(\text{Se}^{2-}) = 1,98 \text{ \AA}$ $R(\text{Cr}^{2+}) = 0,91 \text{ \AA}$	BURGER et al. 2001
Liaison	Partiellement ionique $f = 0.676$	GREBE et al. 1976
Énergie des phonons optiques longitudinaux	31 meV	RABLAU et al. 1999
Densité	$\rho = 5,263 \text{ g cm}^{-3}$	SOROKINA 2008
Dureté (échelle de Knoop)	120	SOROKINA 2008
Température de fusion	1 793 K	LUO 2006
Conductivité thermique	$C_T = 18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	SOROKINA 2008
Coefficient linéaire d'expansion thermique	$7,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	SOROKINA 2008
Indice de réfraction	$n = 2,578 @ 632,8 \text{ nm}$ $2,444 @ 1,75 \text{ }\mu\text{m}$ $2,436 @ 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ $2,4 @ 10,6 \text{ }\mu\text{m}$	MARPLE 1964 SOROKINA 2008
Constante diélectrique	$\epsilon_R(0) = 8,1-9,2$ $\epsilon_R(\infty) = 5,4-6,2$	ADACHI et al. 1991

TABLE 1.1 – Propriétés cristallographiques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.

1.2.2 Niveaux Électroniques du chrome

On retrouve ainsi ces métaux dans des sites tétraédriques présentant quatre liaisons covalentes avec les atomes de sélénium voisins. L'état stable du chrome dans ZnSe est l'état de valence $2+$ soit une couche $3d^4$. Cependant, trois états de valence ont été observés dans le ZnSe, Cr^+ , Cr^{2+} et Cr^{3+} .⁶

Effet du champ cristallin

Les niveaux fondamentaux du Cr^{2+} dans ZnSe sont les quatre niveaux électroniques $3d^4$. Dans le vide, ils ont tous la même énergie. Cependant, quand on insère cet atome dans une matrice cristalline, on doit prendre en compte des interactions supplémentaires qui viennent lever cette dégénérescence. Ce mécanisme est décrit par la théorie du champ cristallin. Il faut cependant noter une importante différence entre les métaux de transition du groupe du fer comme le chrome et les terres rares comme par exemple le néodyme lui aussi très utilisé comme ion actif pour des sources lasers.

Dans le cas des terres rares, c'est la couche électronique $4f$ qui est responsable des émissions. Il s'agit d'une couche profonde dans le nuage électronique, intérieure aux couches $5s$ et $5p$ déjà remplies. Au contraire pour les métaux de transitions, la couche $3d$ est la

⁶TITLE 1963; TITLE 1964; BARANOWSKI et al. 1967.

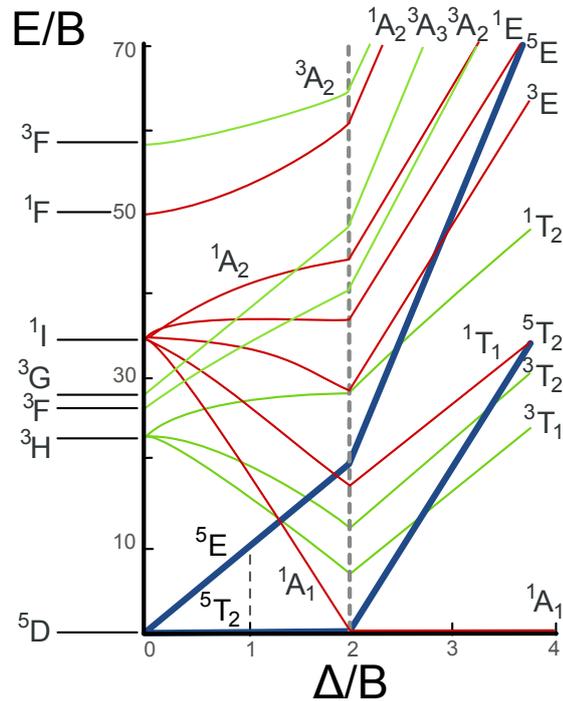


FIGURE 1.2 – Diagramme de TANABE-SUGANO dans le cas du Cr:ZnSe, une configuration $3d^4$ dans un site tétraédrique, donc non-centrosymétrique, d'après GREBE et al. 1976

couche externe et donc beaucoup plus sensible à l'action du champ cristallin dû aux ions voisins.⁷

Pour représenter l'évolution de ces niveaux d'énergie sous l'action du champ cristallin, on a recours à la théorie de TANABE-SUGANO. Grâce à la théorie des groupes, déterminant le type d'interaction du champ cristallin, GREBE et al. 1976 ont pu calculer et représenter l'évolution des niveaux énergétiques des ions. La figure 1.2 présente le diagramme dans le cas d'une configuration $3d^4$ sous l'action d'un champ tétraédrique, le cas du ZnSe comme nous venons de le voir.

Le diagramme met en relation deux grandeurs Δ/B et E/B , E étant l'énergie du niveau considérée, Δ le paramètre du champ cristallin, *ie* son intensité et enfin B est le paramètre de RACAH qui caractérise la répulsion inter-électronique. Ainsi le diagramme est totalement indépendant de la nature des éléments mis en jeu, seule la géométrie est prise en compte. Pour $\Delta = 0$, on se trouve dans la situation de l'ion dans le vide, sans interaction.

Un élément important est de suivre l'évolution du niveau fondamental. Dans le vide, il s'agit du niveau 5D , cinq fois dégénéré.⁸ Avec l'accroissement de Δ , ce niveau se divise en

⁷KITTEL 1996.

⁸Cette notation est celle des spectroscopistes, elle s'écrit sous la forme ^{2S+1}L avec S le moment angulaire de spin et L le moment angulaire Orbital. L prenant des valeurs discrètes, on attribue à chacune une lettre, $0 = S, 1 = P, 2 = D, 3 = F$. Enfin, pour rappel, la dégénérescence d'un état est donnée par $2L + 1$.

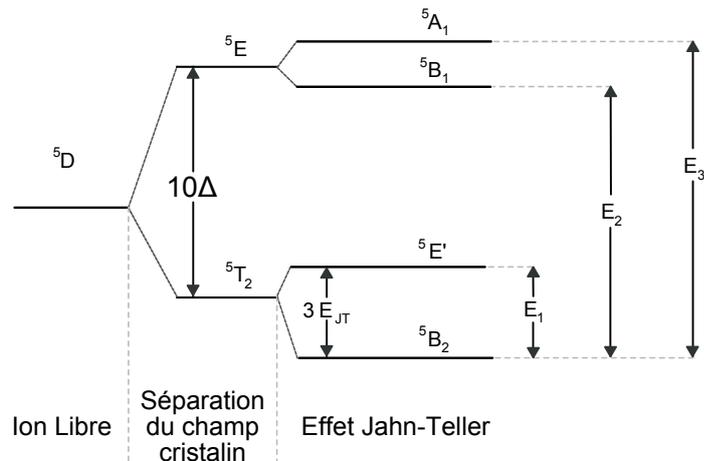


FIGURE 1.3 – Niveaux électroniques du Cr^{2+} inclus dans la maille cristalline tétraédrique du ZnSe. Pour simplifier, le couplage spin-orbite n'a pas été représenté.

deux niveaux, 5T_2 et 5E , un triplet et un doublet de niveau, tracé en bleu sur la figure 1.2.⁹ Grâce au diagramme de TANABE–SUGANO on voit également que pour un champ cristallin fort, cette situation change, le niveau 1A_1 devenant à $\Delta/B = 2$ le niveau fondamental, les niveaux électroniques étant tracés en fonction de cette référence, il y a une rupture visible sur le diagramme.

Dans le cas du Cr:ZnSe, d'après les spectres d'émission dans l'infrarouge, on déduit que Δ est égale à 59 meV et le paramètre de RACAH vaut 63 meV. On se place donc dans la situation où Δ/B est proche de l'unité.¹⁰

Effet Jahn–Teller

Cependant, il faut tenir compte d'une autre distorsion cette fois-ci liée aux propriétés vibrationnelles du cristal, c'est l'effet JAHN–TELLER. Les modes de vibration du réseau cristallin vont provoquer des déformations dans les sites tétraédriques occupés par les ions Cr^{2+} . Il va donc y avoir une perturbation de la symétrie qui va entraîner une levée de dégénérescence dans les niveaux fondamentaux du chrome. Ainsi le niveau 5T_2 va être perturbé par cette distorsion tétragonale et va se séparer en deux sous-niveaux 5B_2 , le nouveau niveau fondamental et ${}^5E'$. Le doublet 5E va lui aussi être séparé, mais plus faiblement, en deux niveaux 5A_1 et 5B_1 , comme le montre la figure 1.3. L'énergie de JAHN–TELLER, E_{JT} , dans le cas du ZnSe a été évaluée à 45 meV à partir d'étude du spectre d'absorption du Cr:ZnSe à 4 K.¹¹

⁹Ici, les sous-niveaux sont notés ${}^{2S+1}X$ avec X indiquant le degré de dégénérescence, A, B pour un singulet, E pour un doublet, T pour un triplet, l'indice indique quant à lui des propriétés géométriques.

¹⁰GREBE et al. 1976.

¹¹NYGREN et al. 1972.

Conséquences sur les transitions optiques

Avec ces niveaux du chrome, on peut faire quelques constatations concernant les transitions optiques — et donc les émissions et les absorptions possibles. Comme on peut le voir la transition ${}^5T_2 \leftrightarrow {}^5E$ et ses sous niveaux sont les seules transitions possibles en raison du spin. Les transitions vers les états de plus hautes énergies sont interdites car elles s'effectueraient d'un quintuplet vers un triplet ou un singulet. Rappelons que dans la notation des niveaux électroniques, l'exposant indique le moment angulaire de spin.

Ainsi l'absorption depuis le niveau excité 5E est très faible, ce niveau est donc propice à l'inversion de population nécessaire à un fonctionnement laser. On pourra confirmer ces résultats grâce à des mesures d'absorption infrarouge, que je présenterai dans la partie 2.2.1 à la page 26. Mais on peut d'ores et déjà dire que l'on observe une forte absorption à $1,77 \mu\text{m}$ et de largeur à mi-hauteur $0,45 \mu\text{m}^{12}$.

En tenant compte de tous ces effets cristallographiques, on voit donc que les vibrations du cristal vont entraîner un élargissement des niveaux du chrome. Ce qui va être un des points forts du Cr:ZnSe dans l'optique de l'accordabilité en longueur d'onde. Sans entrer dans les détails qui dépassent quelque peu l'objet de mon étude, il faut rappeler que des couplages supplémentaires existent, comme le couplage spin-orbite et le couplage spin-spin, qui vont contribuer encore à l'élargissement des bandes de transitions dans le domaine infrarouge¹³.

1.3 Fabrication et dopage du Cr:ZnSe mono-cristallin

La réalisation d'échantillons de Cr:ZnSe nécessite comme nous l'avons vu, de placer les atomes de chrome dans la matrice du ZnSe. Pour qu'ils présentent les propriétés électroniques dont nous avons parlé dans la partie précédente, il faut que ces atomes de chrome se substituent aux atomes de zinc dans la maille cristalline. Il est possible de travailler avec deux types de matériaux, les mono-cristallins, où l'ensemble de la matière est agencée en un seul cristal, et les polycristallins qui sont constitués d'un ensemble de petits cristaux de tailles variables.

Pour notre application, comme pour les lasers, les microcristaux ou grains dans les polycristaux peuvent être un problème. On peut comprendre que l'augmentation des interfaces produise un ensemble de pertes non-maîtrisables. De plus les joints de grains, les espaces séparant les cristaux ne sont pas constitués de ZnSe mais d'autres agencements atomiques qui augmentent les impuretés. C'est notamment visible sur les spectres d'absorption dans le visible, proche du gap du ZnSe, où les impuretés d'un polycristal créent une bande d'absorption sous le gap.¹⁴ Cependant, le ZnSe polycristallin est plus facile à produire et pour les applications d'optique (pour des hublots ou des lentilles dans l'infrarouge) ces défauts ne sont pas critiques.

¹²SOROKINA 2008.

¹³VALLIN et al. 1970; BEVILACQUA et al. 2004.

¹⁴RZEPKA et al. 1999.

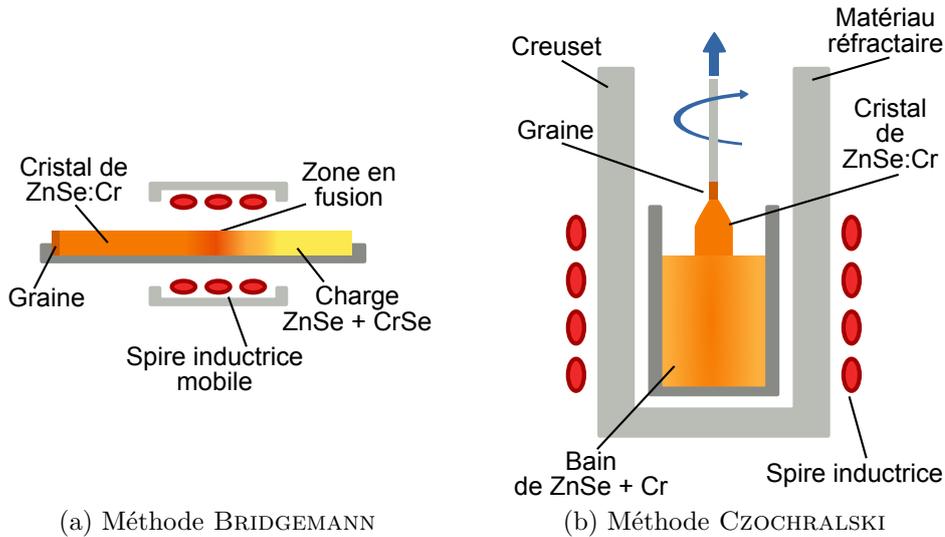


FIGURE 1.4 – Méthode de dopage en chrome pendant la croissance cristalline

Nous avons choisi de travailler uniquement avec un matériau mono-cristallin dans lequel on a inséré des atomes de chrome. Il est possible de le faire lors de la croissance de la matrice cristalline ou bien à partir d'un cristal de ZnSe, après la croissance. Dans cette partie je vais détailler ces différentes techniques.

1.3.1 Dopage pendant la croissance

La technique de croissance de gros cristaux qui s'applique à de nombreux composés autres que le Cr:ZnSe, est la technique de croissance en phase liquide. Un mélange de poudre de ZnSe et de chrome est placé dans un creuset, qui est porté à la température de fusion du ZnSe (1530 °C). Deux méthodes sont alors couramment utilisées pour obtenir des cristaux de Cr:ZnSe :

- la méthode BRIDGEMANN (figure 1.4a) : le creuset est déplacé dans un gradient de température, permettant la solidification. Un germe mono-cristallin peut être placé au bas du creuset pour permettre d'amorcer la solidification dans une direction cristalline particulière.
- la méthode CZOCHRALSKI (figure 1.4b) : un germe est placé à la surface du liquide et par un mouvement de translation vers le haut et de rotation, on tire une boule mono-cristalline hors du bain en fusion.

Notons que l'épitaixie par jets moléculaires est une technique de croissance très précise, qui permet d'introduire le chrome de manière bien contrôlée, et de réaliser d'excellents cristaux de ZnSe, pouvant contenir de hauts niveaux de dopage en chrome — jusqu'à 10^{19} cm^{-3} .¹⁵

¹⁵VANMIL et al. 2002.

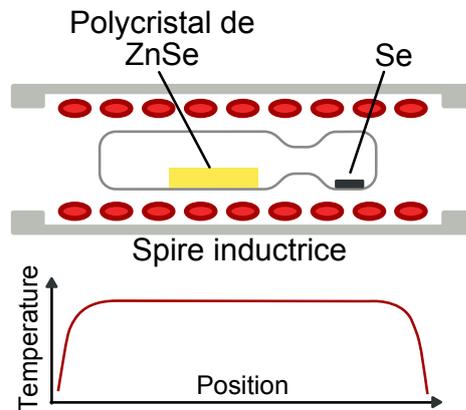


FIGURE 1.5 – Schéma de la méthode de recristallisation en phase solide (SPR)

Mais le principal défaut réside dans la faible vitesse de croissance de ces cristaux, de l'ordre du micromètre par heure. Cette technique est donc utilisée pour obtenir des films minces.

1.3.2 Dopage par diffusion

Les techniques suivantes sont des techniques de dopage après la croissance. Le pré-requis est donc d'utiliser des échantillons de ZnSe. Dans le cadre de mon étude, nous avons travaillé sur des échantillons de ZnSe mono-cristallin. C'est par une collaboration avec le CNRS/GEMAC que nous avons obtenu notre première série d'échantillons. Ce laboratoire a développé une technique de recristallisation en phase solide pour réaliser en premier lieu des échantillons mono-cristallins¹⁶ (voir la figure 1.5).

Le matériau de base est un bloc polycristallin qui présente des grains mono-cristallins d'une taille de 1 à 10 μm obtenus par un dépôt en phase vapeur. Pendant environ trois semaines l'échantillon à recristalliser est placé à une température de 1100 °C sous une atmosphère saturée de Se. Progressivement les grains se réorganisent et grossissent jusqu'à ce que l'un d'eux l'emporte, généralement le plus grand et qu'il occupe tout l'espace. Ainsi on obtient un bloc mono-cristallin présentant peu de défauts. La figure 1.6 montre les différentes étapes de la fabrication.

Une fois obtenu le mono-cristal, l'étape suivante est de réaliser son dopage en chrome. C'est une technique de diffusion qui est utilisée. Après une étape de découpe des échantillons à la scie, permettant de choisir la géométrie de l'échantillon final et son orientation, on place les échantillons dans des ampoules de quartz ou de verre fermées contenant une source de CrSe. Le chrome pourra alors diffuser dans le cristal et le sélénium sert à placer l'échantillon dans une atmosphère saturée pour le stabiliser. Puis on place les échantillons à une tempé-

¹⁶LEMASSON et al. 1998 ; TRIBOULET et al. 1996.

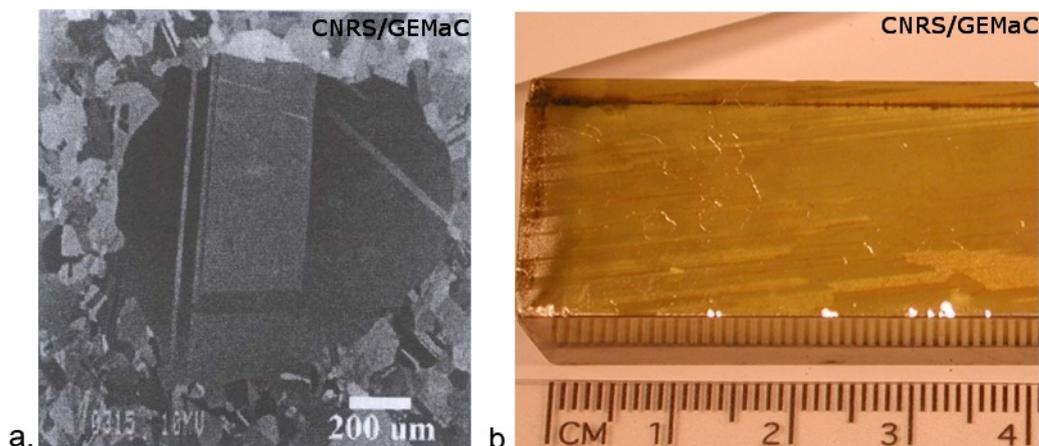


FIGURE 1.6 – Évolution du cristal pendant la SPR, réalisé par le CNRS/GEMaC ; a) après 48h de recuit, on observe la formation d'un grain dominant. b) à la fin du processus

rature variant de 750 à 1000 °C pendant un à sept jours. Ces conditions permettent de faire varier la concentration en chrome dans l'échantillon (voir la figure 1.7).

Pour cela la constante de diffusion du chrome dans le ZnSe est primordiale, elle a été calculée et mesurée¹⁷ à $D = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ceci permet de choisir en partie le dopage obtenu. Cependant, les conditions expérimentales et la qualité du cristal pouvant varier, il est difficile de s'assurer d'une parfaite répétabilité. De plus pour des temps de dopage courts, l'homogénéité du dopage est difficile, mais nous reviendrons sur ce point dans la seconde partie de ce manuscrit. L'étape finale est de découper et polir l'échantillon pour obtenir une qualité de surface optique, je reviendrai également sur ce point lors du chapitre 5 mais ces étapes vont également permettre d'obtenir un dopage homogène dans l'épaisseur. Le polissage en particulier va éliminer les bords de l'échantillon qui sont plus dopés lors de la diffusion du chrome.

En plus de ces échantillons du CNRS/GEMaC, nous avons également travaillé sur des échantillons provenant de sources commerciales (MOLTECH, NEYCO et WAFERWORLD). Le dopage en chrome est, dans ce cas réalisé, lors de la croissance cristalline (voir § 1.3.1). Je reviendrai plus en détail sur ces échantillons et le dopage en chrome lors du chapitre 5 à la page 63.

1.4 Conclusion

Nous venons de voir dans ce chapitre l'élément de base de tout mon travail, le Cr:ZnSe. Sans les techniques d'élaboration du cristal et de son dopage, il est impossible de réaliser

¹⁷NDAP et al. 2002.

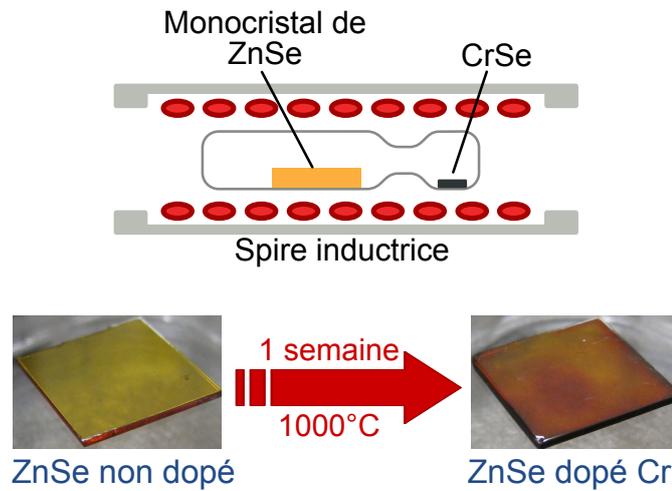


FIGURE 1.7 – Schéma de la méthode de dopage des échantillons

des applications lasers ou l'électroluminescence. Ainsi j'ai montré les éléments permettant d'incorporer le chrome dans la maille cristalline du ZnSe en substitution du zinc. Nous avons aussi pu voir que ce cristal possède d'excellentes propriétés qui ont fait de lui un matériau de choix pour les lasers infrarouges. Enfin les niveaux électroniques du chrome sous l'action de la maille de ZnSe donnent un premier aperçu des propriétés optiques du Cr:ZnSe. C'est ce que je vais approfondir dans le chapitre suivant, en me concentrant principalement sur les mécanismes de génération de rayonnement infrarouge.

Chapitre 2

Propriétés optiques et mécanismes d'émission infrarouge liées au chrome

Sommaire

2.1 Mécanismes de photoluminescence dans les semi-conducteurs	21
2.1.1 Structures de bande	21
2.1.2 Phénomènes de luminescence	23
2.2 Propriétés spectrales du ZnSe et du Cr:ZnSe	26
2.2.1 Spectrométrie infrarouge	26
2.2.2 Spectrométrie visible	27
2.2.3 Cas des forts niveaux de dopage	28
2.2.4 Autres transitions optiques	32
2.3 Émission infrarouge liée au chrome	33
2.3.1 Laser infrarouge à base de métaux de transition	33
2.3.2 Luminescence infrarouge entre 2 et 3 μ m	33
2.3.3 Bande d'absorption du chrome dans ZnSe	36
2.3.4 État de l'art des lasers infrarouges à base de Cr:ZnSe	39
2.4 Conclusion	40

COMME NOUS avons pu le rappeler précédemment, le ZnSe est un matériau très utilisé dans le domaine de l'optique infrarouge. Le tableau 2.1 récapitule les principales propriétés optiques que nous allons détailler dans ce chapitre. Mais avant de nous intéresser au cas du ZnSe, je vais rappeler les différents mécanismes de photoluminescence dans les semi-conducteurs.

2.1 Mécanismes de photoluminescence dans les semi-conducteurs

2.1.1 Structures de bande

Avant de détailler les mécanismes de photoluminescence, rappelons la structure simplifiée d'un semi-conducteur, la figure 2.1 est là pour illustrer le propos. De façon bien connue, les semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite ou gap, correspondant à des niveaux interdits pour les électrons. Ce gap sépare deux ensembles de niveaux accessibles par les électrons, la bande de conduction complètement vide à 0 K et la bande de valence pleine à 0 K. Le semi-conducteur est transparent pour des radiations d'énergie inférieure au

Propriété	Valeur	Référence
Indice de réfraction	$n = 2,578 @ 632,8 \text{ nm}$	MARPLE 1964
	$2,444 @ 1,75 \text{ }\mu\text{m}$	
	$2,436 @ 2,5 \text{ }\mu\text{m}$	
	$2,4 @ 10,6 \text{ }\mu\text{m}$	
Constante diélectrique	$\varepsilon_R(0) = 8,1-9,2$	ADACHI et al. 1991
	$\varepsilon_R(\infty) = 5,4-6,2$	
Coefficient Thermo-optique dn/dT	$7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} @ 10,6 \text{ }\mu\text{m}$	
Bande de transmission	$0,47-20 \text{ }\mu\text{m}$	SOROKINA 2008
Énergie de gap	$2,67 \text{ eV} @ 300 \text{ K}$	LUO 2006
	$2,82 \text{ eV} @ 4 \text{ K}$	
Non-linéarité du second ordre χ_2	30 pm W^{-1}	SOROKINA 2008
Section efficace d'émission	$130 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 2,45 \text{ }\mu\text{m}$	SOROKINA 2004
Section efficace d'absorption	$110 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1,78 \text{ }\mu\text{m}$	SOROKINA 2004
Durée de vie de l'émission	$5,5 \text{ }\mu\text{s}$	DELOACH et al. 1996
	$8 \text{ }\mu\text{s}$	
Intensité de saturation	11 kW cm^{-2}	SOROKINA 2008

TABLE 2.1 – Propriétés optiques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.

gap et il absorbe quasiment toute la lumière sur une épaisseur d'environ un micromètre près du seuil — ce qui définit la longueur d'onde de coupure λ_c .

Cette image est vraie pour un semi-conducteur parfait, intrinsèque et sans impuretés ou défauts. Ceci n'est bien sûr pas le cas pour les matériaux réels, qui présentent des impuretés ou dopants, mais aussi des défauts de nature cristalline — vacances atomiques, atomes interstitiels, *etc.* Ces défauts et ces impuretés vont créer des niveaux dans la bande interdite, on distingue deux cas en fonction de la proximité des bandes de conduction ou de valence.

- Si ces défauts sont situés à une distance de l'ordre de $k_B T$ des bandes de conduction et de valence, on parle de niveaux proches. L'agitation thermique va peupler ces niveaux, d'électrons ou de trous et ils vont également modifier le spectre d'absorption optique et augmenter la longueur d'onde de coupure.
- Si ces défauts sont profonds, par exemple au milieu du gap comme sur la figure 2.1, on parle plutôt de pièges, car l'éloignement des bandes de conduction et de valence fait que leur durée de vie sera plus longue.

On distingue deux types de semi-conducteurs, ceux présentant un gap direct et ceux présentant un gap indirect, illustrés sur les figures 2.2a et 2.2b. Par gap, on désigne l'absence de niveaux d'énergies entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Un gap est direct si la transition entre ces extrema peut se faire sans changement d'impulsion pour l'électron — $\Delta \mathbf{k} = 0$. Au contraire dans un gap indirect, la transition nécessite l'intervention des vibrations du cristal, on parle d'émission ou d'absorption assistée par les phonons. Il s'agit donc d'une transition faisant intervenir deux particules — électron

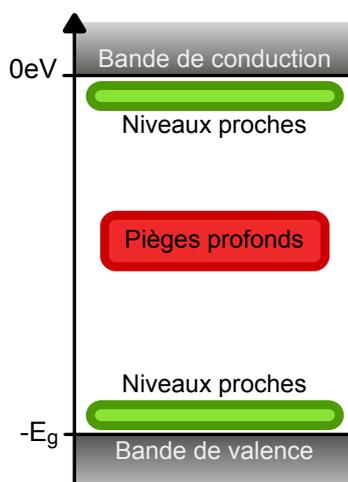


FIGURE 2.1 – Diagramme de la bande interdite d'un semi-conducteur

et phonon — dont la probabilité près du gap est de plusieurs ordres de grandeur moins élevée que pour les gap directs.¹

2.1.2 Phénomènes de luminescence

Définissons maintenant le phénomène de luminescence. De façon générale, cette notion désigne l'émission de radiation lumineuse entraînant le retour à l'équilibre d'un système physique qui a reçu de l'énergie par une source extérieure.

Nous pouvons affiner ce concept en précisant les différents mécanismes d'excitation possibles. Pour cela on ajoute un préfixe désignant l'origine de l'émission, ainsi la *chemoluminescence* pour une origine chimique, la *thermoluminescence* pour une origine thermique, la *cathodoluminescence* correspond à une excitation par un faisceau d'électrons, la *photoluminescence* pour un faisceau de photons et enfin l'*électroluminescence* pour une excitation par un champ électrique et du courant en résultant. Dans cette partie nous allons nous intéresser en premier lieu à la photoluminescence, il s'agit en effet d'un excellent outil pour sonder les matériaux, ce qui me permettra de présenter les propriétés optiques du ZnSe et du Cr:ZnSe.

La photoluminescence est un moyen très sensible, sans contact et non-destructif. À partir de l'émission, il est possible d'obtenir des informations sur les structures ou les états des systèmes physiques, à la fois par l'intensité lumineuse mais également par la longueur d'onde de l'émission, sans pour autant perturber ces dispositifs de façon définitive.²

La photoluminescence est classée en deux catégories, selon la nature des transitions électroniques impliquées :

- La photoluminescence bande-à-bande qui nous intéressera plus particulièrement. Elle

¹SZE 1981 ; SHIONOYA 1998.

²DEAN et al. 1982.

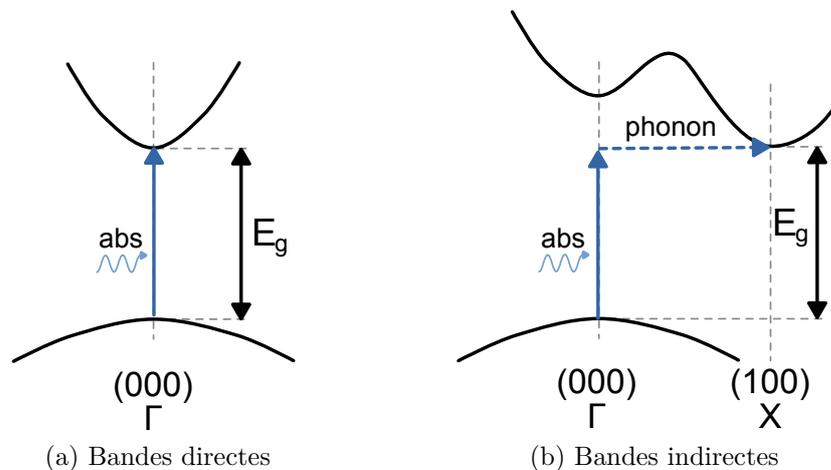


FIGURE 2.2 – Schéma de structure de bande pour deux semi-conducteur, le premier à gap direct et le second à gap indirect ; une transition optique d'absorption est montrée dans les deux cas. Pour vérifier la conservation du vecteur d'onde, l'intervention d'un phonon (émis ou absorbé) est nécessaire dans le gap indirect.

correspond à l'émission issue de la recombinaison d'un trou dans la bande de valence et d'un électron dans la bande de conduction. Il faut cependant des matériaux sans impuretés profondes qui sont des centres de recombinaison en milieu de bande. Cette luminescence a été mise en évidence dans le Si, le Ge, deux semi-conducteurs à gap indirect et dans des III-V comme le GaAs, à gap direct.³ Ces mécanismes sont illustré par la figure 2.3.

- La photoluminescence extrinsèque qui peut être soit non-localisée (illustrée par la figure 2.4), soit localisée qui est le cas qui nous intéresse le plus, puisqu'il s'agit de celle du chrome dans ZnSe.

Ce dernier type de photoluminescence concerne les transitions internes des impuretés présentes dans le semi-conducteur, intentionnellement ou non. On désigne notamment par le terme de centre coloré. C'est en effet dans ces atomes dopant, au niveau des couches électroniques, que se réalise les transitions optique. Elles ne mettent donc pas forcément en jeu les électrons et les trous du cristal hôte. Les centres colorés plus fréquents sont les terres rares et les métaux de transitions, comme dans le cas qui nous intéresse, le Cr:ZnSe.

Cependant, comme nous en avons parlé dans le chapitre précédent, les niveaux électroniques du dopant peuvent être modifiés par la géométrie de la maille cristalline (voir le paragraphe 1.2.2 à la page 13). Les dopants introduisent des niveaux profonds dans le gap et jouent souvent le rôle de pièges pour les électrons et les trous. Fréquemment, et c'est le cas du Cr:ZnSe, ils perturbent les mécanismes dont nous avons parlé précédemment — recombinaisons bande-à-bande, d'excitons et DAP — et ils éliminent les luminescences dans

³BOER 1992.

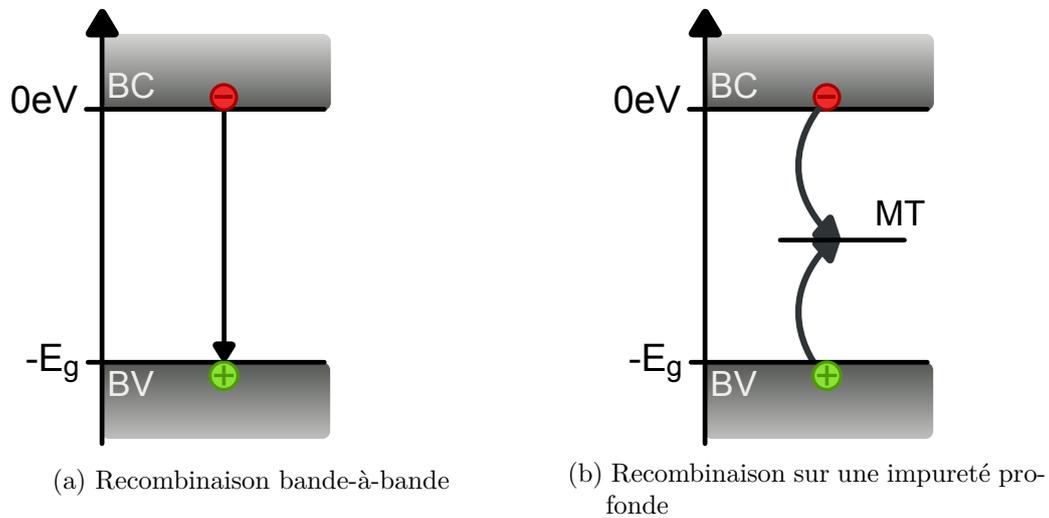


FIGURE 2.3 – Mécanismes de photoluminescence intrinsèque : la figure (a) correspond à la recombinaison bande-à-bande, la figure (b), présente l'influence d'un métal de transition en milieu de gap qui sert de centre de recombinaison pour une paire électron-trou.

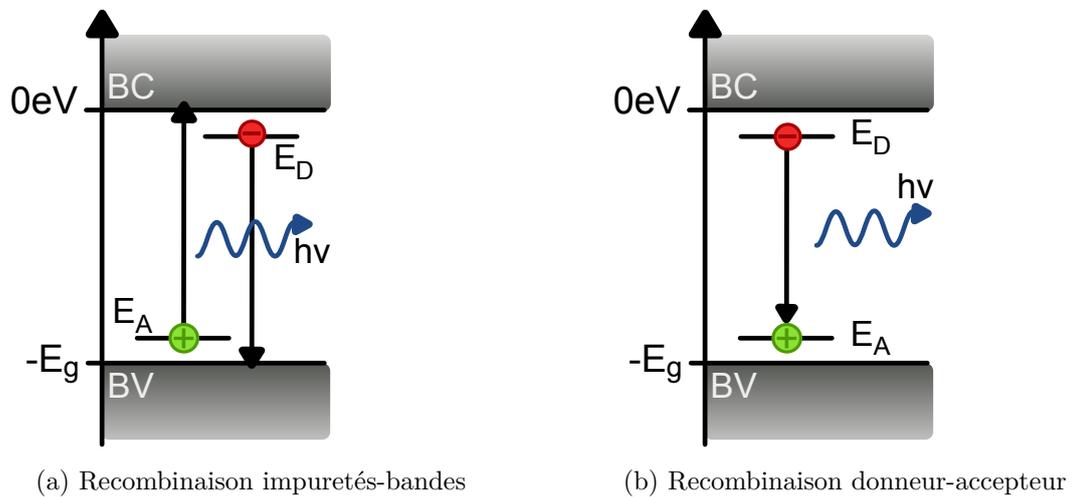


FIGURE 2.4 – Mécanismes de photoluminescence extrinsèque : recombinaison des niveaux donneurs et accepteurs. La figure (a) correspond à une émission entre une impureté vers la bande associée. La longueur d'onde d'émission est liée à l'énergie d'ionisation de l'impureté considérée. La figure (b) correspond à la recombinaison entre deux centres donneur et accepteur.

le visible en créant des chemins de recombinaisons non-radiatives. C'est notamment le cas du chrome dans ZnSe, qui supprime la luminescence bleu provenant des excitons.⁴

Un élément important en particulier pour les métaux de transitions concerne la forte interaction entre l'impureté et la maille cristalline. En effet, lors de ces recombinaisons, les impuretés changent grandement d'états, pouvant ainsi perturber la maille cristalline localement, ce qui peut entraîner des relaxations mécaniques autour de l'impureté. C'est en particulier le cas des processus de transfert de charges⁵ comme nous le verrons plus en détail plus tard dans le paragraphe 2.3.3.

2.2 Propriétés spectrales du ZnSe et du Cr:ZnSe

Après avoir présenté les différents processus d'absorption et d'émission lumineuses dans les semi-conducteurs, attardons-nous plus précisément au cas qui nous intéresse, c'est-à-dire le ZnSe et le Cr:ZnSe.

2.2.1 Spectrométrie infrarouge

Le ZnSe est bien connu pour sa grande transmission sur une large bande spectrale. Comme nous l'avons rappelé précédemment, l'énergie des phonons optiques est faible — 31 meV soit 230 cm^{-1} — ce qui le rend transparent jusqu'à $22\text{ }\mu\text{m}$. De plus il s'agit un semi-conducteur à grand gap, $E_g = 2,7\text{ eV}$, et donc il présente une longueur d'onde de coupure λ_c de 470 nm. Il présente une absorption quasi-nulle et une très faible dispersion optique entre 0,47 et $22\text{ }\mu\text{m}$. Enfin son indice de réfraction est faible par rapport aux autres matériaux, — de 2,6 à 632 nm et 2,4 à $10,6\text{ }\mu\text{m}$. Sans traitement, une lame de ZnSe transmet près de 70% de la lumière dans l'air ou le vide. Le spectre de la figure 2.8 illustre bien cette propriété.

Ainsi au-delà des qualités mécaniques et thermiques que nous avons évoquées au chapitre précédent, on voit ici que ce cristal est un hôte idéal pour un grande variété d'ions pouvant émettre dans l'infrarouge. Mon étude porte principalement sur le cas du chrome, mais on peut également citer le fer⁶ ou le cobalt⁷.

Avant d'introduire le chrome, qui comme nous l'avons dit détruit la photoluminescence intrinsèque (voir § 2.1.2), il est important de rappeler que le ZnSe a été pendant longtemps candidat pour la réalisation de diode bleue. La figure 2.5 montre le spectre d'émission induit par les recombinaisons des excitons à la température de l'hélium liquide⁸.

Intéressons-nous plus précisément au cas du chrome. Comme nous l'avons vu précédemment ce sont les couches électroniques $3d$ qui sont les couches fondamentales. Les transitions

⁴SURMA et al. 1994.

⁵GODLEWSKI et al. 1980.

⁶KERNAL et al. 2005.

⁷SOROKINA 2008.

⁸RABLAU et al. 1999.

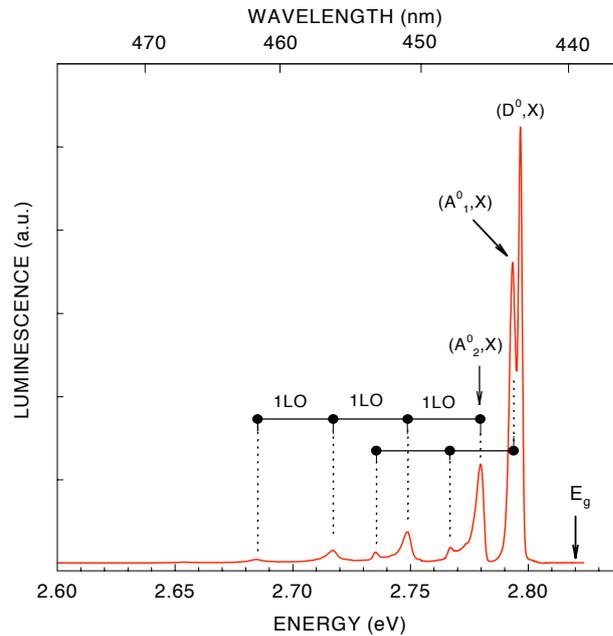


FIGURE 2.5 – Spectre d’émission visible lors d’une excitation à 355nm réalisé par RABLAU 1999 à basse température (4K)

optiques qui nous intéressent, résultent donc des transitions internes entre les groupes 5E et 5T_2 dérivant des niveaux 5D de l’ion Cr^{2+} . Comme on peut le voir sur la figure 2.10 l’absorption se situe dans l’infrarouge proche entre 1,5 et 2 μm et l’émission se situe entre 2 et 3 μm . Leurs sections efficaces sont de $\sim 9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ à 300 K.⁹Le décalage entre les spectres d’émission et d’absorption sera décrit plus loin (voir § 2.3.2).

Les largeurs spectrales de l’absorption et de l’émission sont à attribuer à l’effet Jahn-Teller que nous avons introduit précédemment au paragraphe 1.2.2 à la page 15. Il a pour conséquence d’élargir la transition ${}^5E \leftrightarrow {}^5T_2$ en ajoutant les transitions entre les sous-niveaux ${}^5B_1 \leftrightarrow {}^5B_2$ et ${}^5A_1 \leftrightarrow {}^5E$.

2.2.2 Spectrométrie visible

Dans cette partie on va plus particulièrement s’intéresser à l’absorption du chrome dans le domaine visible. Rappelons que le gap de ce semi-conducteur entraîne une longueur d’onde de coupure de 470nm. Il s’agit ici d’un processus d’absorption dit bande-à-bande, entre les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur. Tout photon de faible longueur d’onde ($\lambda \leq \lambda_c$) va être absorbé et générer une paire électron-trou.

La figure 2.6 permet de bien visualiser ce gap : en dessous de la longueur d’onde de coupure, la transmission s’annule. On peut remarquer que le front de coupure n’est pas

⁹DELOACH et al. 1996.

parfaitement abrupte dans ZnSe, la présence d'impuretés et de défauts va graduellement élargir et décaler cette la bande d'absorption dans Cr:ZnSe.¹⁰

On peut également noter que le dopage en chrome modifie la transmission dans le visible. En fonction du dopage, la coupure se déplace vers les plus hautes longueurs d'onde. Ici encore les impuretés et les défauts éventuellement ajoutés lors du dopage viennent agrandir le gap en raison de l'absorption liée au chrome. Cette absorption dans le visible est responsable de la coloration rouge que prend le ZnSe lors du dopage en chrome, voir la figure 2.7 à titre d'illustration.

Cette bande d'absorption provient de mécanismes de photo-excitation du chrome, on l'associe à la bande d'absorption du chrome. Le chrome peut être présent sous deux états dans la maille cristalline, le Cr^{2+} et le Cr^+ . Il existe des réactions de transfert entre ces deux états lors d'une excitation optique à une énergie supérieur à 1.9 —soit $\lambda < 650 \text{ nm}$. Ces réactions permettent d'expliquer l'origine de cette absorption. Nous reviendrons sur ces équations plus en détails par la suite (voir § 2.3.3).

Enfin on peut remarquer qu'il y a un décalage vertical avec le dopage, notamment dans le cas des échantillons MT8 et C3. Cette situation se produit également dans l'infrarouge comme nous allons le voir.

2.2.3 Cas des forts niveaux de dopage

Les échantillons MT8 et B3 possède un dopage très important supérieur à 10^{19} cm^{-3} . Les impuretés dans le semi-conducteur et le chrome crée des niveaux d'absorption dans le gap du ZnSe qui diminue sa transmission. Pour des dopages inférieurs à 10^{19} cm^{-3} , l'échantillon reste transparent quoique très sombre, en revanche en travaillant sur des dopages plus élevés nous avons observé une chute très nette de la transmission, avec une transmission moyenne inférieure à 5%. La photographie 2.7 montre que les échantillons très dopés sont très sombres voir opaques.

De la même façon la transmission dans l'infrarouge est modifiée. La figure 2.8 présente les courbes de transmissions pour les échantillons les plus dopés, l'épaisseur des échantillons est en moyenne de $500 \mu\text{m}$ ce qui nous permet de comparer ces courbes entre elles. On peut remarquer que pour des niveaux de dopage supérieurs à 10^{19} cm^{-3} une bande d'absorption entre 4 et $17 \mu\text{m}$ apparaît. Cette bande dont le pic est autour de $6,5 \mu\text{m}$ est très étendue est pour de forts dopages elle recouvre la bande du Cr^{2+} entre 2 et $3 \mu\text{m}$. Dans le cas des échantillons à 10^{20} cm^{-3} on retrouve une transmission de 5% à $1 \mu\text{m}$.

Cette bande est attribué dans la littérature à une transition entre des niveaux ${}^5B_2 \rightarrow {}^5E$ provenant de la séparation du niveau 5T_2 par l'effet JAHN–TELLER.¹¹ C. RABLAU *et al.*¹² présentent des mesures d'absorption infrarouge pour différentes concentrations qui sont en

¹⁰SZE 1981.

¹¹NYGREN *et al.* 1972.

¹²RABLAU 1999.

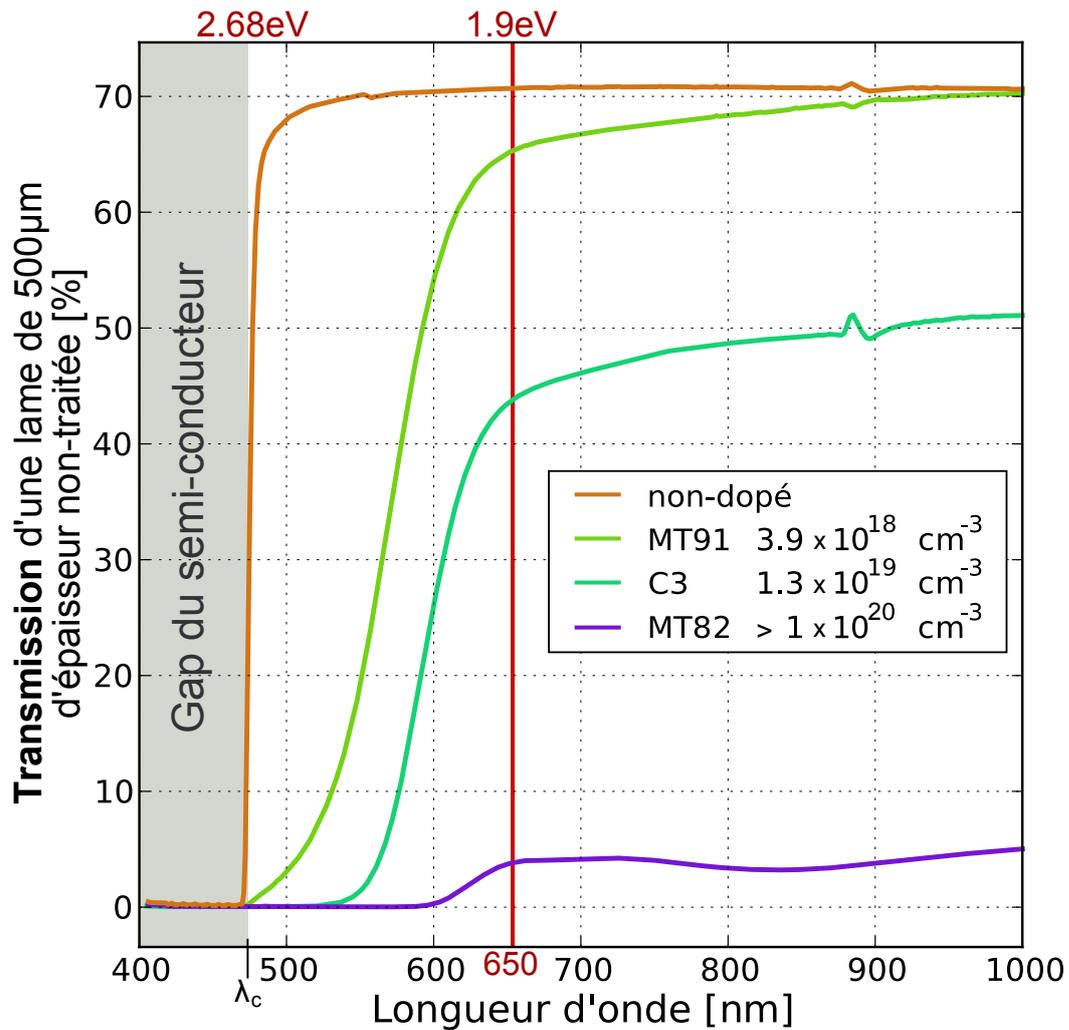


FIGURE 2.6 – Spectre dans le domaine visible de transmission du ZnSe et Cr:ZnSe en fonction de la concentration en chrome, l'épaisseur moyenne des échantillons est de 500 µm. Le cas du dopage 10^{20} cm^{-3} sera abordé dans la partie suivante.

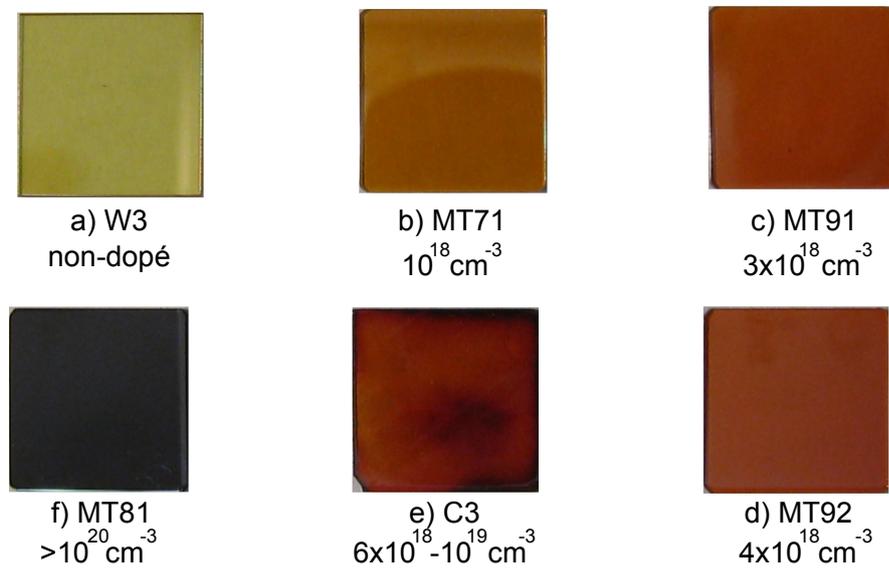


FIGURE 2.7 – Aspect de différents échantillons en fonction du dopage, d'épaisseur proche de $500 \mu\text{m}$ et éclairé par le dessus sur un fond blanc. Le dopage est croissant dans le sens des flèches, depuis un échantillon non-dopé en a) vers un échantillon dopé à 10^{20} cm^{-3} en f). Le dopage de l'échantillon e) n'est pas uniforme d'où une coloration variable dans la surface.

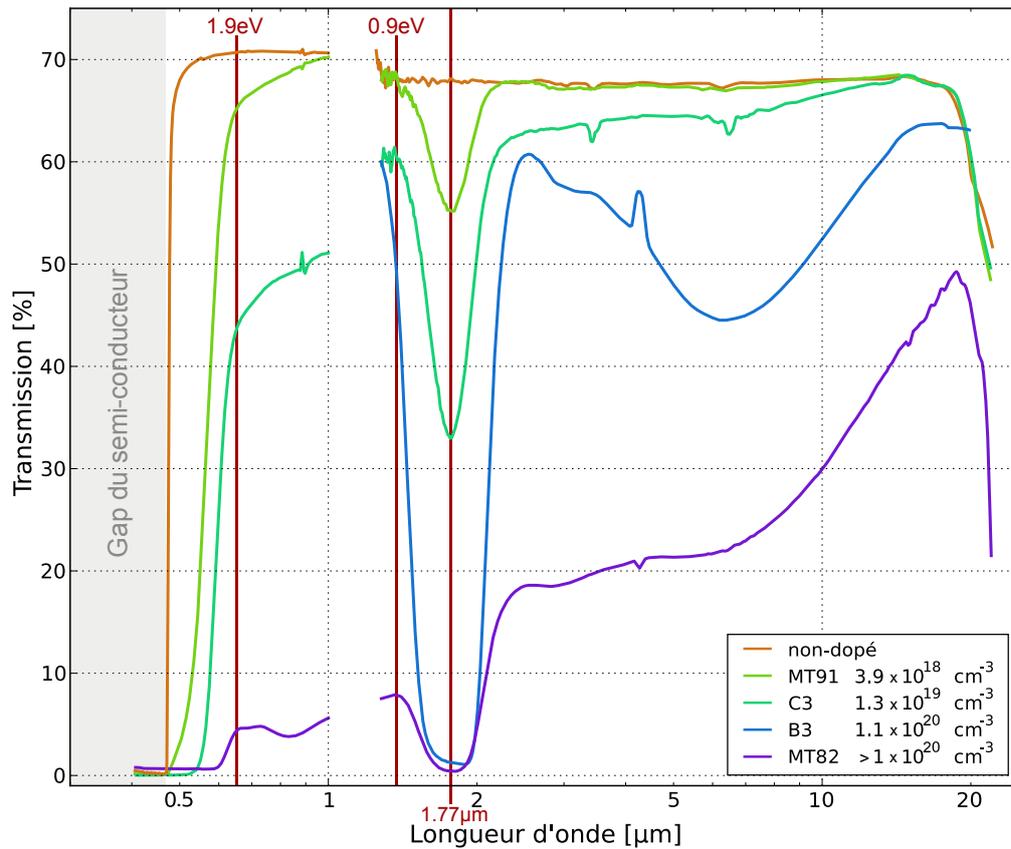


FIGURE 2.8 – Spectre de transmission dans visible et infrarouge des échantillons les plus dopés. Ces mesures ont été réalisées avec deux appareils, un spectromètre à fente dans le visible et un FTIR dans l’infrarouge, ce qui explique le gap entre 1 et 1,5 μm . On remarque un effondrement de la transmission pour des longueurs d’onde supérieures à 3 μm , en revanche la coupure due au phonons dans l’infrarouge lointain n’est pas modifiée.

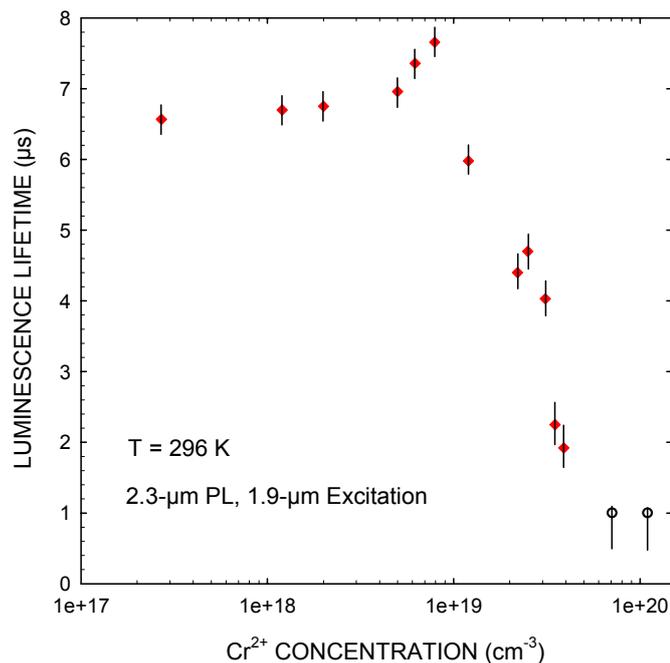


FIGURE 2.9 – Effet de la concentration sur la durée de vie de l'émission infrarouge entre 2 et 3 μm , sous une excitation à 1,9 μm d'après RABLAU 1999

accord avec nos résultats. Ils ont également pu montrer ces mesures à 5 K ce qui permet d'identifier plus précisément les contributions des différents dopants. Comme dans nos résultats, cette bande d'absorption à 6,5 μm n'est sensible que pour de hauts niveaux de dopage, supérieurs à 10^{19} cm^{-3} .

L'émission infrarouge due au chrome est aussi modifiée dans le cas des forts dopages. Un phénomène de « blanchiment dû à la concentration » (*concentration quenching*) a été rapporté dans la littérature, notamment par RABLAU et al. 1999 dont les mesures sont reprises dans la figure 2.9. À partir de niveau de dopage supérieur à 10^{19} cm^{-3} on observe une diminution de la durée de vie de la luminescence. Le mécanisme décrivant ce phénomène est encore l'objet de discussion¹³. Une première cause pourrait être la présence d'agrégats de chrome, ou l'apparition d'espèces comme le CrSe dans la maille cristalline. Une autre hypothèse, qui est défendue par VIVET et al. 2007, consiste à prendre en compte l'existence d'états Cr⁺ ou Cr³⁺ en raison de défauts jouant le rôle de compensateur de charge. Ces niveaux viendraient alors perturber l'émission infrarouge du Cr²⁺.

2.2.4 Autres transitions optiques

D'autres bandes d'absorption ont été décrites dans la littérature. Bien qu'elles soient associées à la présence du chrome, leurs origines ne sont pas toujours parfaitement comprises.

¹³VIVET et al. 2007.

Ainsi RABLAU *et al.* ont montré l'existence d'une absorption à 680 nm pour des échantillons fortement dopés ($[\text{Cr}^{2+}] > 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)¹⁴. L'origine de cette absorption est méconnue, il est notamment difficile d'expliquer l'origine de son évolution non-linéaire (proportionnelle à $[\text{Cr}^{2+}]^{1.7}$). Un mécanisme lié aux transitions du chrome semble être avancé¹⁵ ou alors un mécanisme mettant en jeu plusieurs ions chrome.¹⁶

2.3 Émission infrarouge liée au chrome

Je viens de présenter les principaux aspects du spectre infrarouge du Cr:ZnSe, via le mécanisme passif de l'absorption notamment. En première partie de ce chapitre nous avons vu les différents mécanismes d'émission lumineuse. Voyons ce qu'il en est pour le Cr:ZnSe, qui présente deux aspects car il s'agit d'un semi-conducteur, et comme nous venons de le voir, le chrome est également un centre actif dans la maille cristalline. C'est d'ailleurs cette ambivalence qui rend le Cr:ZnSe intéressant pour la réalisation des lasers. Contrairement aux lasers dans les matériaux diélectriques, on mêle ici d'intéressantes propriétés cristallographiques que nous avons présentées précédemment avec la physique des semi-conducteurs très riche en mécanismes d'excitation comme nous allons le voir. Mais avant de présenter l'émission infrarouge liée au chrome dans ZnSe, je vais faire une rapide présentation du fonctionnement des lasers à l'état solide.

2.3.1 Laser infrarouge à base de métaux de transition

Les lasers à base de matériau cristallin ont été largement étudiés, le premier étant le laser rubis réalisé par T. H. MAIMAN en 1960.¹⁷ Pour les lasers utilisant un centre luminescent, on peut distinguer deux familles déterminées par sa nature : d'un côté les lasers à base de terres-rares (par exemple le Nd:YAG), et les lasers à base de métaux de transition, comme le Cr:ZnSe. Les propriétés spectrales sont très différentes entre ces deux familles, comme nous l'avons déjà rappelé (voir § 1.2.2 page 13).

2.3.2 Luminescence infrarouge entre 2 et 3 μm

Intéressons-nous plus précisément au cas de l'excitation directe du chrome dans ZnSe. Nous avons pu voir au premier chapitre au paragraphe 1.2.2 à la page 13, que les niveaux du chrome sont dégénérés en raison de la forte interaction avec la maille cristalline hôte. Cela a une influence sur le spectre d'absorption comme nous l'avons vu sur la figure 2.8. En présentant la photoluminescence extrinsèque localisée (voir § 2.1.2), nous avons mentionné que les impuretés (ici le chrome) sont fortement couplées avec la maille cristalline, en fait

¹⁴RABLAU 1999.

¹⁵VALLIN *et al.* 1970 ; LEHR *et al.* 1997.

¹⁶PRADELLA *et al.* 1987.

¹⁷MAIMAN 1961.

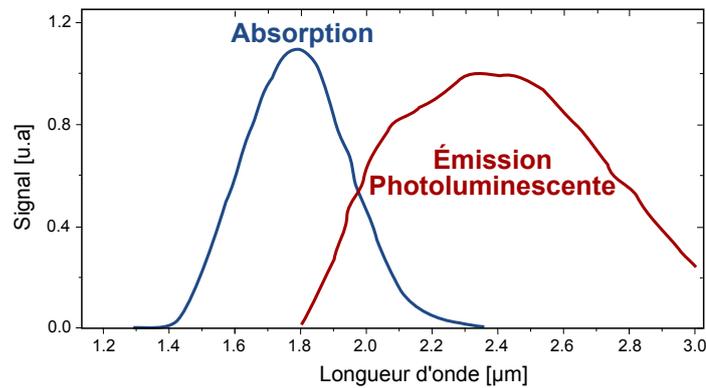


FIGURE 2.10 – Spectres d'émission et d'absorption du Cr:ZnSe, d'après PAGE et al. 1997

on ne peut pas entièrement séparer les deux, il faut considérer ensemble le système physique $\{\text{impureté} + \text{maille}\}$. Il y a une interaction entre les niveaux électroniques de l'impureté, notamment quand elle est excitée, et la maille, c'est une interaction électron-phonon.

La figure 2.10 montre à la fois le spectre d'émission et d'absorption du Cr:ZnSe. Comme on peut le voir il y a un très fort décalage, (dit de STOKES) entre ces deux bandes. Si on ne tient pas compte de l'interaction électron-phonon, il est difficile d'expliquer correctement ce décalage. Je vais vous présenter le modèle dit de configuration qui nous permettra de mieux comprendre l'allure de ces spectres, nous verrons aussi la forte analogie avec les systèmes lasers à quatre niveaux dont nous avons parlé précédemment.

Diagramme de configuration

Nous devons décrire le système $\{\text{ion} + \text{maille}\}$ dans son ensemble pour tenir compte de l'interaction électron-phonon. La description qui va suivre est une version simplifiée du modèle quantique complet. On se place dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, en considérant que les transitions optiques responsables de l'excitation des électrons du chrome sont beaucoup plus rapides que les relaxations de la maille cristalline. Cette approximation nous permet de considérer qu'à chaque état de la maille cristalline, les électrons du système seront dans un état stationnaire. Pour chaque état de la maille cristalline on fait correspondre une configuration que l'on nomme Q . Dans chacun de ces états on représente les vibrations de la maille cristalline, que l'on considère comme des vibrations harmoniques, en traçant dans un diagramme en énergie, des paraboles centrées sur la position d'équilibre correspondant à cet état. Les vibrations sont normalement dans les trois dimensions de l'espace, mais le modèle suivant, reposant uniquement sur le mode de respiration de la maille est en bon accord avec l'expérience, ce qui permet de se restreindre à une description en une dimension.

Ainsi le diagramme 2.11 montre une représentation de deux états, l'état fondamental g et l'état excité e , auxquels on fait correspondre deux configurations Q_e et Q_g ainsi que deux énergies différentes. Ces deux états sont associés à deux fréquences de vibration de la maille

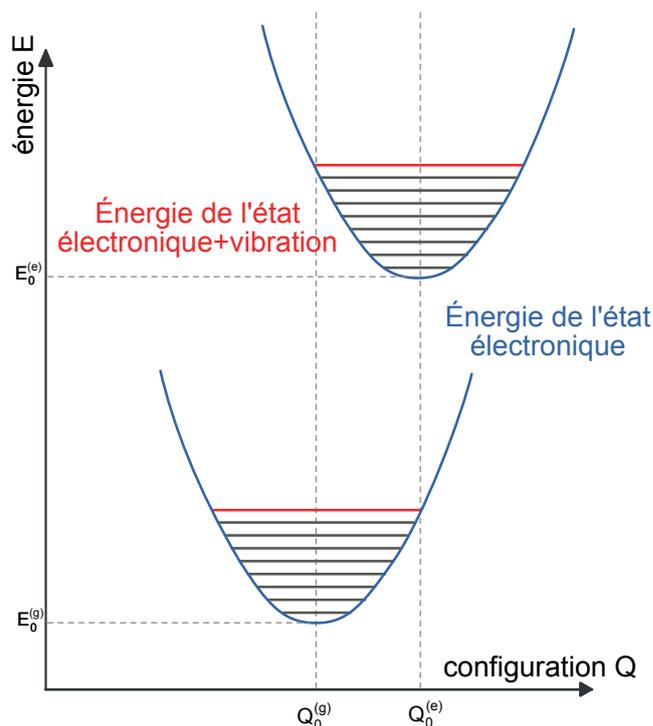


FIGURE 2.11 – Diagramme de configuration de deux états du système $\{ion + maille\}$

cristalline différentes, et à deux états différents pour l'impureté considérée. L'écart entre ces deux configurations est directement proportionnel à l'intensité de l'interaction électron-phonon dans ces deux états. Nous allons maintenant représenter dans ce diagramme les transitions optiques résultant de l'absorption et de l'émission d'un photon.

Spectre d'émission et d'absorption dans le diagramme de configuration (CCD)

On considère ici des transitions optiques entre nos deux états e et g . Suivant le principe de FRANCK-CODON, ces transitions optiques se font sans modification de la configuration. Rappelons que les transitions optiques entre deux états purement électroniques sont bien plus rapides que la relaxation de la maille vibratoire (de trois ordres de grandeurs¹⁸). La transition d'absorption la plus probable se fait donc entre le niveau d'énergie minimale de l'état g vers un niveau de haute énergie de l'état e . Pour la transition d'émission, il s'agit donc de l'inverse, la transition se fait préférentiellement entre le niveau de minimum d'énergie de l'état excité e vers un niveau de haute énergie dans l'état g .

Pour un ensemble de transitions d'absorption et d'émission, on voit donc se dessiner une densité de probabilité de transition entre nos deux états e et g . Cette densité va nous donner l'allure des spectres d'émission et d'absorption de notre ion chrome, au sein de sa matrice vibrante, le ZnSe. On voit ainsi que le décalage de Stokes, visible sur la figure 2.10, est dû

¹⁸SHIONOYA 1998.

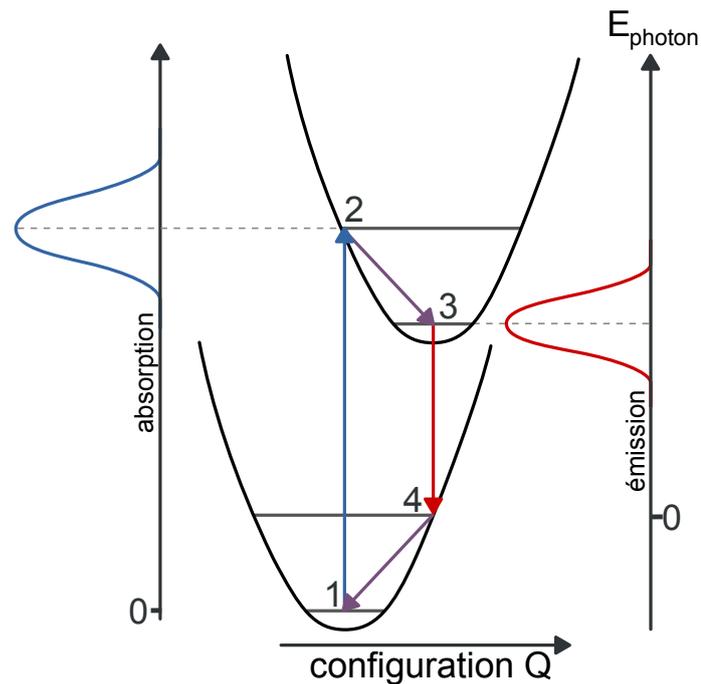


FIGURE 2.12 – Diagramme d'émission et d'absorption avec une analogie avec les lasers à quatre niveaux.

à la relaxation de l'état de vibration du cristal par les phonons.

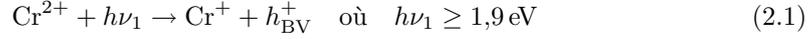
C'est un élément très important, car il nous permet de mettre en évidence un fonctionnement très similaire au mécanisme à quatre niveaux dans les lasers. En tirant partie des phonons du réseau cristallin, on utilise la même transition électronique pour l'absorption et l'émission infrarouge. Sans ce décalage, il serait de plus impossible d'exploiter correctement cette transition, car il permet qu'un photon émis ne soit pas réabsorbé par le chrome dans le volume du cristal. Les phonons favorisent ici un processus radiatif.

2.3.3 Bande d'absorption du chrome dans ZnSe

Comme nous l'avons vu avec la figure 2.8, l'insertion du chrome dans le ZnSe entraîne une modification de l'absorption. Il est important d'insister sur le fait que cette absorption se fait à une énergie d'excitation inférieure au gap du ZnSe. Il s'agit d'une absorption sous le gap dans le domaine du visible. Des études de ce mécanisme ont montré qu'il s'agissait d'une excitation directe du chrome et des transitions entre différents états du chrome dans la maille cristalline. Les mesures de résonance paramétrique électronique (EPR) réalisées par GODLEWSKI *et al.*¹⁹ ont démontré que le chrome sous sa forme Cr^{2+} présente une nature d'accepteur d'électron dans le semi-conducteur et peut ainsi sous une excitation

¹⁹GODLEWSKI *et al.* 1980.

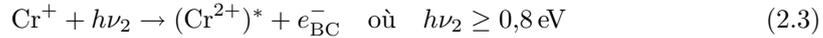
optique d'énergie supérieure à 1,9 eV capturer un électron de la bande de valence. L'équation 2.1 représente cette réaction, on crée donc un trou h^+ dans la bande de valence du semi-conducteur.



L'état Cr^+ n'est pas un état d'équilibre du chrome dans le ZnSe. Il existe donc une seconde réaction similaire à la précédente permettant la capture d'un trou pour que le chrome retourne à son état fondamental, comme dans l'équation suivante :



Cependant, il a été montré lors de ces mêmes mesures EPR que dans l'état Cr^+ le chrome se comporte comme un centre donneur dans le ZnSe. Lors d'une seconde excitation optique, d'énergie supérieure à 0,8 eV, il est ainsi possible qu'il relâche l'électron e^- capturé dans la réaction 2.1 :



Dans tous les cas (réactions 2.3 ou 2.2) on obtient un état final du chrome excité, nommé $(\text{Cr}^{2+})^*$, qui va retourner à son niveau fondamental en émettant un photon infrarouge correspondant à la transition électronique interne qui nous intéresse, *ie* dans l'infrarouge proche :



Comme on peut le voir dans ces réactions (illustrées sur la figure 2.14) met en jeu à la fois le chrome mais également les bandes de conduction et de valence du ZnSe. Il s'agit d'une excitation indirecte, qui entraîne l'émission d'un photon infrarouge, et la création d'une paire électron-trou qui va, à son tour, pouvoir éventuellement entraîner une émission selon les processus que nous avons détaillés dans la première partie de ce chapitre. En ce basant sur ces réactions il est possible de situer le niveau du chrome dans le gap du ZnSe à 0,8 eV sous la bande de conduction.

IVANOV *et al.*²⁰ dans leur travail traitant de mesure de la photo-luminescence à des températures cryogéniques (entre 4 et 100 K), situent le Cr^+ à 1,24 eV et le Cr^{2+} à 2,26 eV de la bande de conduction. Ces mesures ont été confirmées par BHASKAR *et al.*²¹ par des mesures de photoluminescence par une excitation proche et inférieure en énergie au gap, aux températures accessibles par l'azote liquide entre 70 et 290 K. Ils identifient les transitions à 1,4 eV et 2,2 eV, aux transitions $\text{Cr}^+ \rightarrow \text{BV}$ et $\text{BC} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$.

Pour comprendre cet écart de valeur, il faut revenir à un diagramme de configuration comme cela a été réalisé par GODLEWSKI *et al.* 1980 dont la figure 2.13 est reprise ici. Il s'agit d'un diagramme CCD pour les trois configurations correspondant aux trois situations décrites dans les équations précédentes : l'état $\{\text{Cr}^{2+} + e_{\text{BV}}^-\}$ de l'équation 2.1, l'état $\{\text{Cr}^+\}$

²⁰IVANOV *et al.* 1996.

²¹BHASKAR *et al.* 1999.

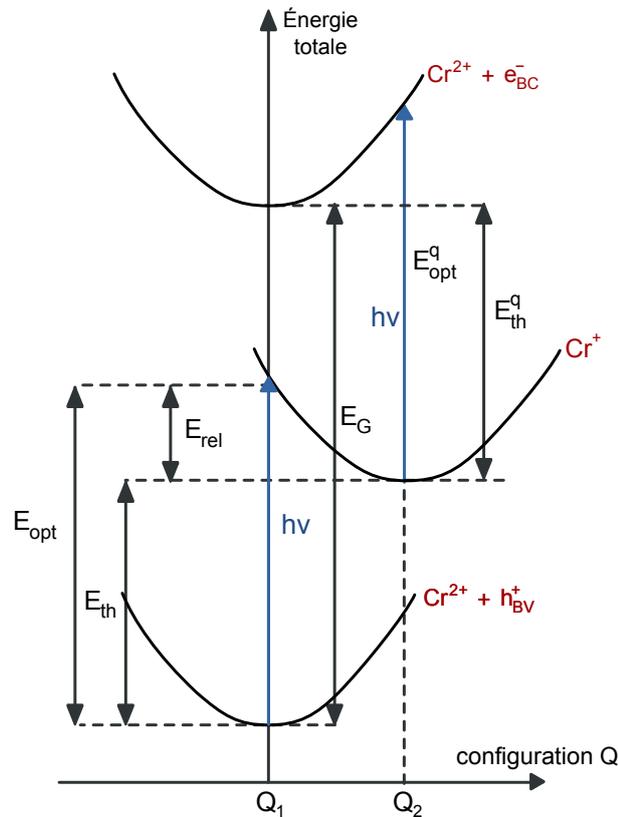


FIGURE 2.13 – Diagramme de configuration des états du chrome dans ZnSe, d'après GODLEWSKI et al. 1980

de l'équation 2.2 et l'état $\{(Cr^{2+})^* + e_{BC}^-\}$ de l'équation 2.3). Le premier état et le dernier état possèdent tous deux la même configuration mais translatées en énergie. En effet, la maille est inchangée mais un électron a été promu dans la bande de conduction et l'atome de chrome est excité : on a apporté de l'énergie au système. Le second état possède une configuration différente car le chrome est porteur d'une charge supplémentaire, ce qui modifie son rayon ionique et donc cela modifie la maille élémentaire.

Intéressons-nous aux transitions entre ces états. L'absorption d'un photon est un processus rapide qui s'effectue sans modification de la configuration. On observe donc sur la figure que la transition optique est nécessairement d'une énergie E_{opt} supérieure à l'énergie nécessaire thermiquement E_{th} pour réaliser cette transition. Les mesures de photoluminescence permettent de déterminer les transitions optiques entre ces niveaux d'énergie. Le travail de GODLEWSKI et al. 1980 résume ainsi les mécanismes de la bande de transfert de charges du chrome dans ZnSe. Une première bande d'excitation existe pour $h\nu > 1,9\text{ eV}$ et est attribuable à la transition $Cr^{2+} \rightarrow Cr^+ + h_{BV}^+$ et la seconde bande pour une excitation $h\nu > 0,9\text{ eV}$ correspond à la transition $Cr^+ \rightarrow Cr^{2+} + e_{BC}^-$.

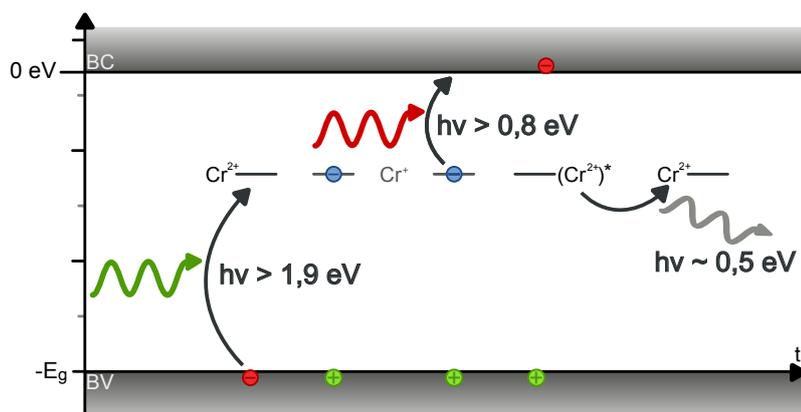


FIGURE 2.14 – Schéma du mécanisme de photo-excitation de Cr^{2+} présentant les deux excitations successives du chrome et entraînant la création d'une paire électron-trou.

2.3.4 État de l'art des lasers infrarouges à base de Cr: ZnSe

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, le Cr: ZnSe a prouvé sa valeur en temps que matériau laser pour l'infrarouge. Depuis la mise en évidence du fonctionnement laser²², de nombreux modes de fonctionnement ont été réalisés, avec de très bonnes performances.

Le premier fonctionnement laser a été réalisé avec un laser $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$ qui pompait le cristal de Cr: ZnSe à $1,86\ \mu\text{m}$ de façon impulsionnelle. Par un montage de LITTROW, cette équipe a pu obtenir une accordabilité entre $2,15$ et $2,8\ \mu\text{m}$. Fort de ces premiers résultats très encourageants, de nombreuses autres sources de pompe ont pu être utilisées.

On peut citer sans pour autant être exhaustif des sources lasers à base de Lanthanides, Tm^{3+} ou Ho^{3+} , émettant à $1,9\text{--}2,1\ \mu\text{m}$ ²³ ou des lasers à fibre dopé à l'erbium à $1,6\ \mu\text{m}$.²⁴ En 2002, un laser pompé par diode InGaAsP/InP a pu être réalisé par l'équipe de SOROKINA *et al.*²⁵

De la même manière, l'efficacité et la puissance de ces lasers n'a fait que s'améliorer, à ma connaissance, la puissance maximal en régime impulsionnel est de $12,5\ \text{W}$ ²⁶ et en régime continu elle est de $12\ \text{W}$ ²⁷. On peut malgré tout rappeler que le Cr: ZnSe présente un inconvénient majeur, son indice peut varier de façon importante ($dn/dT = 7 \times 10^{-5}\ \text{K}^{-1}$) ce qui vient limiter la qualité du laser. Avec l'augmentation locale de la température, due au laser de pompe, on voit apparaître des effets de lentille thermique qui désaccordent la cavité laser, limitant le fonctionnement du laser. Un matériau concurrent direct en ce sens est le Cr: ZnS.²⁸

²²DELOACH *et al.* 1996.

²³PODLIPENSKY *et al.* 2001 ; WAGNER *et al.* 1999.

²⁴SOROKINA *et al.* 2002 ; MOND *et al.* 2001 ; MIROV *et al.* 2002.

²⁵SOROKINA *et al.* 2002 ; SOROKIN *et al.* 2002 ; MOND *et al.* 2002.

²⁶CARRIG *et al.* 2004.

²⁷MOSKALEV *et al.* 2009.

²⁸SOROKINA 2008.

Un autre régime de fonctionnement laser utilisant les processus de transfert de charges du Cr^{2+} , que nous avons présentés précédemment (voir 2.3.3), a également permis d'obtenir un régime laser.²⁹ Le pompage a été réalisé à 532 nm par un laser Nd:YAG équipé d'un cristal doubleur.

Le tableau 2.2 résume les meilleures performances des lasers à base de Cr:ZnSe.

Fonctionnement	Performances	Références
Mode continue	efficacité 63% puissance 12 W accordabilité 2–3,1 μm	WAGNER et al. 1999 MOSKALEV et al. 2009 SOROKIN 2008
Mode pulsé	efficacité 26% énergie 14 mJ @ 120 μs accordabilité 1,88–3,10 μm	PODLIPENSKY et al. 1999 KORANDA et al. 2007 DEMIRBAS et al. 2006
Pompage diode 1,6 μm	70 mW efficacité 17,5%	SOROKIN et al. 2002
Pompage diode 1,9 μm	≥ 100 mW	MOND et al. 2002
Mode bloqué	4 ps – 400 mW 80 fs @ 80 mW	KALASHNIKOV 2003 SOROKINA et al. 2007

TABLE 2.2 – Récapitulatif des meilleurs performances obtenus par des laser à base de Cr:ZnSe

Un autre domaine dans lequel le Cr:ZnSe a prouvé son efficacité concerne les lasers à poudre et donc constitué de cristaux nanométriques (environ 200 nm). Plusieurs démonstrations pour Cr:ZnSe ont été réalisées récemment³⁰, ces nanocristaux constituaient un bon milieu présentant un faible seuil laser 4–6 kW cm^{-2} — à comparer au $\sim 700 \text{kW cm}^{-2}$ des poudres de ZnO ³¹—, et dans différents milieux, liquide ou dans un polymère organique.³²

2.4 Conclusion

Nous venons de voir dans ce chapitre les différents mécanismes d'émission dans les semi-conducteurs et plus précisément le cas du chrome dans ZnSe. Pour résumer la situation du chrome, rappelons qu'il s'agit d'un très bon inhibiteur de la photoluminescence intrinsèque. En tant que défaut profond dans le gap du ZnSe, il sert de centre de recombinaison pour les paires électron-trou.

Le chrome dans le ZnSe crée une absorption à 1,77 μm correspondant à la transition entre ses niveaux 5T_2 et 5E . Lors des dopage important ($> 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$), une seconde bande d'absorption centrée à 6,5 μm apparaît et vient progressivement diminuer la transmission infrarouge du ZnSe. De plus pour ces niveaux de dopage, on observe également une diminution de la durée de vie de la photoluminescence infrarouge due au chrome. Enfin,

²⁹GALLIAN et al. 2005b; MIROV et al. 2008.

³⁰SOROKINA et al. 2004.

³¹CAO et al. 1999.

³²MIROV et al. 2009.

dans le visible, une absorption supplémentaire, proche du gap du semi-conducteur apparaît, et donne sa coloration aux échantillons.

Cette absorption dans le visible à une autre origine, il s'agit d'une interaction entre le chrome et les bandes de conduction et de valence du ZnSe. Par des mécanismes de photo-excitation, il est possible de générer une paire électron-trou et d'émettre un photon infra-rouge. Ces mécanismes prendront une part importante dans la suite de mon travail, car ils permettent l'injection de porteur dans la structure du ZnSe.

Chapitre 3

Propriétés électriques et mécanismes d'excitation électrique du chrome

Sommaire

3.1 ZnSe, un semi-conducteur à large gap	43
3.2 Les mécanismes d'électroluminescence dans les semi-conducteurs	45
3.2.1 Électroluminescence infrarouge de Fe:InP	45
3.2.2 Électroluminescence visible dans ZnSe	47
3.2.3 Mécanismes d'excitation du chrome dans ZnSe	48
3.3 Conclusion	49

LE ZnSe a été pendant longtemps un matériau candidat pour la réalisation de diodes émettant dans le bleu, principalement en raison de son grand gap direct à 2,69 eV.

Dans ce sens, la littérature sur les propriétés électriques du ZnSe est abondante. Le chrome est souvent présenté comme un inhibiteur qui détruit cette luminescence dans le visible¹ Le chrome est comme nous l'avons vu un défaut profond et donc il sert d'impureté qui empêche la luminescence bande à bande ou donneur-accepteur que j'ai pu présenter au chapitre précédent. Je vais détailler dans ce chapitre les différentes propriétés électriques du ZnSe ainsi que les différents mécanismes de l'émission électroluminescente.

3.1 ZnSe, un semi-conducteur à large gap

La première caractéristique que l'on peut donner du ZnSe est qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, d'une valeur de $E_{\text{gap}} = 2,7 \text{ eV}$ à 300 K. Nous avons déjà pu le voir précédemment (voir § 2.1.1 page 21) ; la figure 3.1 présente le gap du ZnSe dans la zone de BRILLOUIN.

Au cours des vingt dernières années de nombreuses recherches ont porté sur la réalisation de diode p-n à base de ZnSe pour la réalisation de diode émettant dans le bleu². De forts niveaux de dopage n et p ont pu être obtenus dans ce matériau, jusqu'à 10^{18} cm^{-3} pour le dopage p par l'ajout d'azote³ et jusqu'à $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour le dopage n par l'ajout de chlore⁴. Cependant, la présence de défauts profonds, comme le fer ou le chrome, crée d'excellents centres de recombinaison non-radiative et a nécessité un grand travail de purification.⁵

¹SURMA et al. 1994 ; SOROKINA 2004 ; SENNAROGLU et al. 2006.

²HAASE et al. 1991.

³QIU et al. 1991.

⁴ZHU et al. 1992.

⁵SURMA et al. 1994.

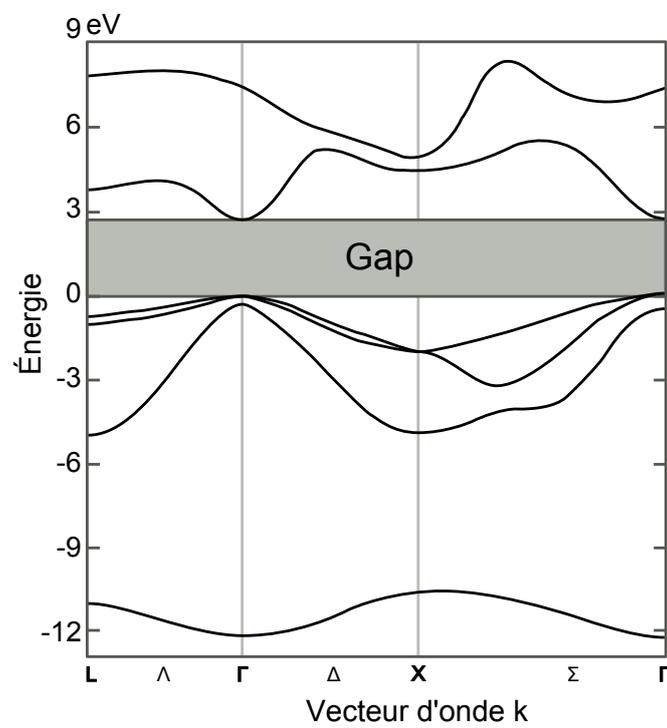


FIGURE 3.1 – Structure de bande du ZnSe, le gap du ZnSe est un gap direct de 2,7 eV à 300 K

Un autre travail important concerne la réalisation d'hétérostructures, notamment des puits quantiques⁶ et les boîtes quantiques⁷ et les nanoparticules⁸ pour la réalisation de sources dans le domaine du bleu-UV. Mais là encore le chrome est vu comme une impureté néfaste pour la qualité de l'émission.

Propriété	Valeur	Référence
Énergie de gap	2,69 eV @ 300 K 2,82 eV @ 4 K	SOROKINA 2004
dE_{gap}/dT	$-4 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$	LUO 2006
Énergie de liaison des excitons	19 meV	LUO 2006
Énergie des phonons optiques	31 meV	BRENNAN 1988
Seuil d'ionisation bande-à-bande	3,2 eV	BRENNAN 1988
Masse effective des électrons	$0,170m_e$	BRENNAN 1988
Masse effective des trous	$0,85m_e$ (trous lourds) $0,149m_e$ (trous légers)	KRANZER 1973
Mobilité des électrons	$530 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ à 300 K	JONES et al. 1976
Mobilité des trous	$110 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ à 300 K	RUDA 1986

TABLE 3.1 – Propriétés électriques du Cr:ZnSe

Comme on peut le voir le chrome dans ces applications utilisant le ZnSe est plutôt considéré comme un polluant. C'est avec le travail de DELOACH et al. 1996 sur les lasers à base de chrome dans les chalcogénures de zinc, dont le ZnSe, que l'intérêt du chrome pour les lasers infrarouges s'est concrétisé. Nous allons dans la suite de ce chapitre détailler plus précisément les mécanismes d'excitation électrique du chrome au sein de ce semi-conducteur.

3.2 Les mécanismes d'électroluminescence dans les semi-conducteurs

3.2.1 Électroluminescence infrarouge de Fe:InP

Avant de nous intéresser plus directement au cas du Cr:ZnSe, je vais détailler le cas de l'électroluminescence infrarouge dans d'autres matériaux. Nous allons parler notamment de l'électroluminescence dans le phosphore d'indium dopé au fer Fe:InP. Cette émission démontrée en 1995⁹ a été dans un premier temps l'exemple que nous avons essayé de reproduire dans le Cr:ZnSe, en raison des nombreuses similitudes entre les matériaux.

Il s'agit d'une émission à $3,5 \mu\text{m}$ des niveaux 5D des ions Fe^{2+} , ce qui correspond bien au cas du chrome dans le ZnSe. Les échantillons possédaient une épaisseur de 300 nm et

⁶FAURIE et al. 2000.

⁷LAD et al. 2007.

⁸HINES et al. 1998.

⁹SCAMARCIO et al. 1996.

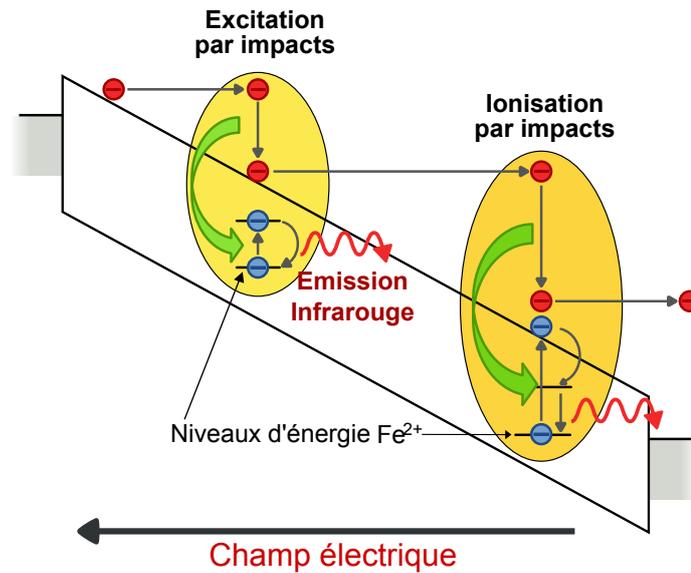


FIGURE 3.2 – Mécanisme d'électroluminescence dans des échantillons de Fe:InP de 300 nm d'épaisseur, l'émission infrarouge à $3,5\ \mu\text{m}$ se produit pour des champs électriques supérieurs à $3\ \text{kV cm}^{-1}$ et à 5 K.

l'émission a été détectée pour des températures cryogéniques (5 K) et pour des champs électriques supérieurs à $3\ \text{kV cm}^{-1}$.

Le modèle mis en avant par SCAMARCIO et al. 1996 explique l'émission infrarouge grâce à des mécanismes d'excitation ou d'ionisation par impact des électrons chauffés par le champ qui transmettent leur énergie aux atomes de fer par des collisions inélastiques. La figure 3.2 illustre cette situation.

Le rendement de conversion entre la puissance électrique injectée et la puissance optique émise dans l'infrarouge est de l'ordre de $\sim 10^{-4}$. Cette faible valeur est expliquée par le fait que seule une petite partie des électrons est capable d'atteindre l'énergie requise pour exciter ou ioniser les atomes de fer.

Ces résultats correspondent à un contexte très similaire à celui du Cr:ZnSe. Fe:InP est également un semi-conducteur à grand gap (1,35 eV), le chrome est un métal de transition comme le fer qui présente des niveaux d'énergies 2T_5 et 5D . Mais un point positif pour le ZnSe réside dans son énergie de phonon plus faible, 31 meV qui comme nous avons pu le voir au chapitre précédent diminue la probabilité de processus de désexcitation non-radiative. Ainsi le Cr:ZnSe est moins sensible à l'effet des vibrations cristallines, ce qui doit permettre un fonctionnement à température ambiante.

Ainsi nous nous sommes inspirés des travaux réalisés dans Fe:InP pour une première approche des mécanismes de luminescence infrarouge dans Cr:ZnSe. Nous avons choisi de travailler à température ambiante, dans un matériau monocristallin comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

3.2.2 Électroluminescence visible dans ZnSe

L'électroluminescence visible dans le ZnSe avec différents dopants est un mécanisme bien étudié. On peut citer par exemple le cas du Na, Al:ZnSe dans lequel l'émission est produite par une recombinaison entre les niveaux donneurs de l'aluminium et les niveaux accepteurs du sodium. Cette émission a été démontrée pour des températures inférieures à 150 K.¹⁰

D'autres études montrent l'électroluminescence dans des contacts SCHOTTKY pour différents dopants : le manganèse qui émet dans le jaune à 2,14 eV¹¹, l'aluminium émettant à 1,97 eV¹² et à 2,65 eV¹³, le chlore à 2,1 eV¹⁴, l'iode qui émet à 2,2 eV¹⁵. Prenons le cas de l'électroluminescence du manganèse décrit par GORDON 1981. Il s'agit d'une émission provenant des niveaux ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$. Le mécanisme décrit est similaire à celui de Fe:InP, il s'agit de mécanismes d'excitation par des porteurs chauds. L'ionisation par impact, qui pourrait se produire pour des champs électriques importants — les seuls susceptibles de chauffer suffisamment les électrons pour ioniser les dopants — est écarté par l'auteur dans ce matériau, mais ce processus peut s'envisager dans le cas général.

Enfin un troisième processus est possible à fort champ, quand l'ionisation bande-à-bande est possible. On se place alors dans un régime d'avalanche et le dopant peut servir de centre de recombinaison pour les paires électrons-trous.

De ces trois mécanismes, le premier est le plus facile à réaliser, car il ne met en jeu qu'une seule espèce. La figure 3.3 propose une illustration dans le cas du chrome représenté par les mécanismes e), f) et g). Pour ces deux derniers mécanismes, il est nécessaire d'avoir des champs élevés ce qui peut être considéré comme un défaut. Mais surtout le rendement de transfert d'énergie va être faible ; les électrons chauds traversent la région active sans transmettre leur énergie aux dopants mais la perdent par des mécanismes inélastiques dans le cristal. Dans le modèle de l'électron chanceux, seule une petite quantité atteint l'énergie suffisante pour ioniser le chrome ou le matériau directement. Une étude plus fine et dépendante du matériau utilisé est nécessaire pour aller au-delà de ce modèle simplificateur¹⁶.

Tous ces mécanismes se retrouvent dans différents matériaux, comme le Mn:ZnS, ou Eu:CaS. Le mécanisme majoritaire, entre les mécanismes d'excitation ou d'ionisation, est déterminé principalement par la position du niveau du dopant dans le gap¹⁷. Ainsi dans le cas du Mn:ZnS où le dopant est à 0,9 eV au-dessus la bande de valence, le mécanisme majoritaire est l'excitation par impact. Dans le cas du Eu:CaS où le dopant est à 0,13 eV de la bande de conduction le mécanisme d'ionisation par impact est majoritaire, le seuil permettant l'ionisation directe étant très faible.

La grande différence entre ces deux mécanismes réside dans les délais pouvant précéder

¹⁰CHATTERJEE et al. 1973.

¹¹ÖZSAN 1975; GORDON 1981.

¹²ÖZSAN 1975; MACH et al. 1978.

¹³LIVINGSTONE et al. 1973.

¹⁴ÖZSAN 1975.

¹⁵MACH et al. 1978.

¹⁶gorodn:1981.

¹⁷BRINGUIER 1994.

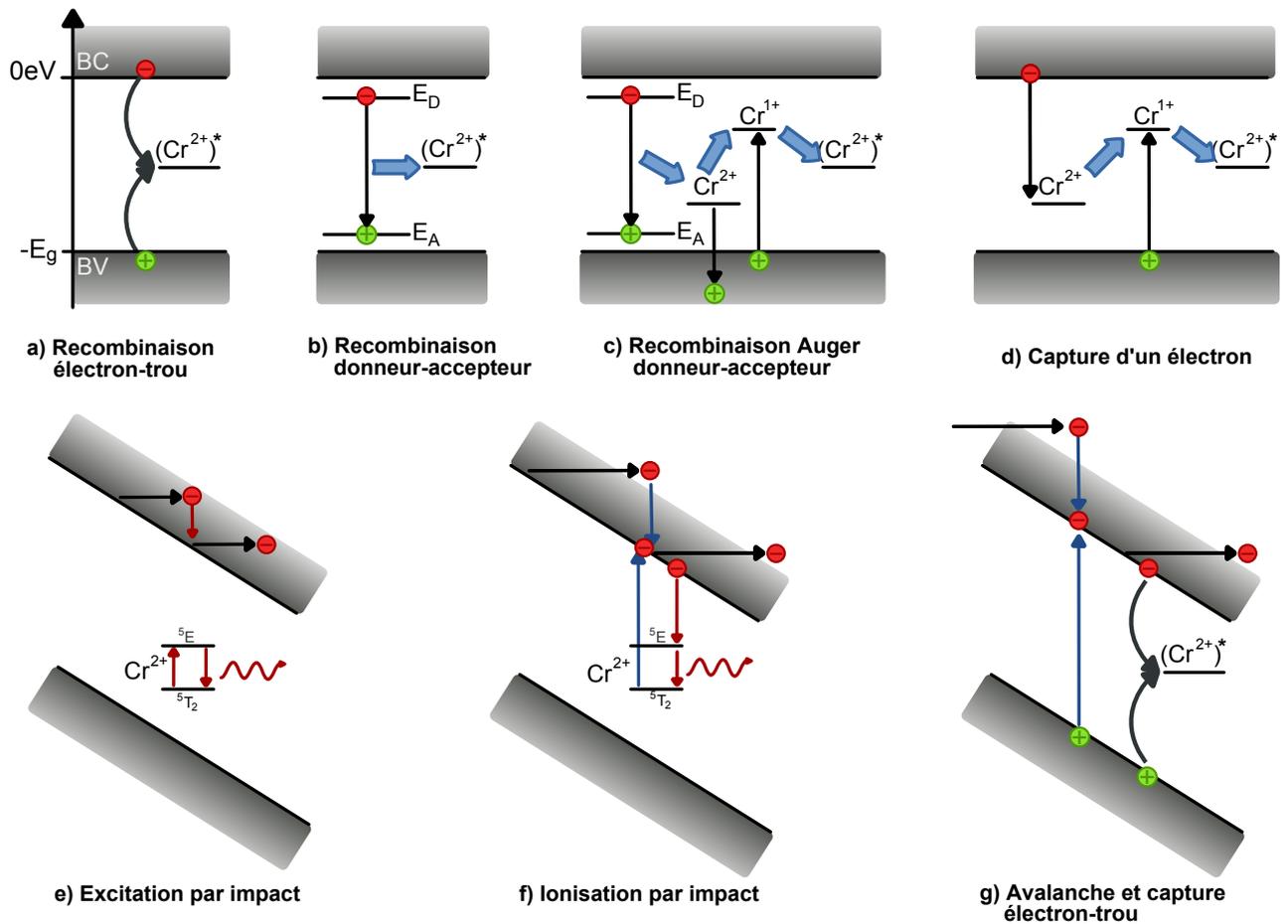


FIGURE 3.3 – Mécanismes d'excitation électrique du chrome, les mécanismes a), b), c), et d) peuvent se produire avec ou sans champ, les processus e), f), g) nécessitent un champ électrique capable de chauffer les électrons.

l'émission lumineuse. Dans le cas de l'ionisation par impact, le dopant ionisé doit recapturer un électron avant de revenir à son état fondamental. Ce processus est évidemment moins rapide que le simple retour à l'équilibre dans le cas de l'excitation par impact. De plus la charge portée par le dopant vient interagir avec le champ électrique et le rend donc non-uniforme.

3.2.3 Mécanismes d'excitation du chrome dans ZnSe

Intéressons-nous maintenant au cas du chrome dans ZnSe. Nous voulons obtenir l'excitation du chrome dans un mono-cristal de ZnSe, de façon analogue au cas de Fe:InP. Je détaillerai dans le prochain chapitre nos premiers résultats en ce sens, réalisés à température ambiante. Regardons maintenant les différents mécanismes d'excitation que l'on peut envisager pour le chrome, illustrés par la figure 3.3.

Le premier mécanisme 3.3.a) présente la recombinaison directe d'une paire électron-trou qui vient transférer son énergie au chrome. Il s'agit du mécanisme responsable de la disparition de la photoluminescence bande-à-bande du ZnSe (voir § 3.1). Le second mécanisme 3.3.b) montre un transfert d'énergie provenant d'une recombinaison sur une paire donneur-accepteur vers un atome de chrome.¹⁸ Le troisième mécanisme 3.3.c) fait également intervenir une paire donneur-accepteur, mais dans un processus de type AUGER qui aboutit à l'ionisation du chrome et la capture consécutive d'un trou.¹⁹ Le quatrième processus 3.3.d) correspond à la capture d'un électron entraînant l'ionisation de l'atome de chrome, l'émission infrarouge se produit lors du retour à l'équilibre par la capture d'un trou.²⁰ Enfin les trois derniers processus 3.3.e)–g) correspondent aux mécanismes d'excitation par impact et d'ionisation par impact lors du transport électronique comme dans le cas de Fe:InP.

Comme on peut le voir ces mécanismes d'excitation sont nombreux, certains d'entre eux seront prédominants ou ne pourront se produire que sous certaines contraintes — faible température ou fort dopage par exemple. Ainsi à l'exemple du Mn:ZnS il est probable, vue la position du chrome à 0,9 eV sous la bande de conduction, que l'excitation par impact soit majoritaire.

L'équipe américaine de S. MIROV de l'université de Birmingham en Alabama a montré en 2005 l'électroluminescence infrarouge dans des échantillons de Al:ZnSe polycristallin²¹. Leurs échantillons de ZnSe co-dopé aluminium et chrome présentaient une résistivité de 10^2 – 10^4 Ω cm. Les échantillons ont été excités électriquement par des impulsions de tension jusqu'à 100 V pour des durées entre 20 et 70 μ s²².

Cette démonstration s'est déroulée en parallèle de nos travaux. Nos deux approches bien que différentes — en particulier par la différence de nature cristalline de nos échantillons — présentent de grandes similitudes, nous recherchons l'excitation directe du chrome par le champ électrique. L'objectif de ces études est à moyen terme de réaliser un pompage électrique du chrome et d'obtenir un laser infrarouge entre 2 et 3 μ m.

3.3 Conclusion

Il est temps de conclure cette partie décrivant les propriétés du ZnSe et Cr:ZnSe ainsi que les mécanismes auxquels nous allons être confrontés par la suite. À ma connaissance, il n'y a pas encore de démonstration pratique de fonctionnement laser du Cr:ZnSe par pompage électrique, mais comme nous avons pu le voir, ce matériau est un candidat prometteur, rappelons ici quelques unes de ses qualités.

La matrice cristalline du ZnSe présente une faible énergie de phonons, ce qui se traduit par une grande fenêtre de transparence du matériau, jusqu'à l'infrarouge lointain, mais

¹⁸SURMA et al. 1995.

¹⁹GODLEWSKI et al. 2000.

²⁰GODLEWSKI et al. 2000.

²¹GALLIAN et al. 2005*a*.

²²FEDOROV et al. 2007.

les processus non-radiatifs dus au phonons seront également moins probables²³ même à température ambiante, ce qui est un grand avantage. Le chrome dans ZnSe va présenter un spectre d'émission élargi en raison des interactions avec la maille cristalline, au travers de l'interaction du champ cristallin et de l'effet JAHN–TELLER. C'est ce qui rend les lasers par pompage optique accordables entre 2 et 3 μm . Mais surtout, il existe également différents mécanismes permettant de produire cette émission, de nature électrique comme nous venons de le voir et de nature optique comme je l'ai présenté au chapitre précédent.

En s'inspirant des réussites dans Fe:InP, nous avons décidé de travailler avec un matériau monocristallin, le dopage en chrome ayant été réalisé après la croissance. L'absence de joint de grain, dont la composition précise est parfois difficile à déterminer, devrait être un atout, et simplifier le modèle de la conduction dans ce matériau.

Toutes ces raisons font du Cr:ZnSe un matériau intéressant pour le pompage électrique, la seconde partie de mon travail va être consacrée aux travaux qui ont été réalisés pour apprendre à le maîtriser. En particulier je vais insister sur la fabrication des échantillons et en amont sur les subtilités du dopage en chrome. Mais dans un premier temps, je vais présenter nos premiers résultats d'émission infrarouge sous champ électrique, qui ont été initiateurs de mon travail.

²³SENNAROGLU et al. 2006.

Deuxième partie

Partie II

Chapitre 4

Électroluminescence du Cr:ZnSe, Approche préliminaire

Sommaire

4.1	Caractérisation électrique des échantillons	53
4.1.1	Présentation des échantillons de Cr:ZnSe	54
4.1.2	Montage expérimental	54
4.2	Résultats expérimentaux : Première émission infrarouge	55
4.2.1	Caractéristiques électriques de l'échantillon A2	56
4.2.2	Émission infrarouge entre 2 et 3 μm	57
4.2.3	Identification de l'émission infrarouge	58
4.3	Discussion et commentaires	61

Nous allons voir dans ce chapitre les premières expériences d'électroluminescence et leurs résultats. C'est à la suite de ces premiers succès que mon travail de thèse a débuté, et je me dois donc de préciser que bien qu'important pour comprendre mon travail et les choix que nous avons fait : ces travaux préliminaires présentent également des lacunes. Depuis ces premiers résultats, nous avons pu améliorer de nombreux éléments, à la fois concernant la réalisation des échantillons mais également au niveau expérimental. Cependant ce qu'il faut retenir ici est que nous avons mesuré une émission infrarouge du Cr:ZnSe sous excitation électrique. Il s'agit de notre premier résultat mais également de la première mise en évidence de cette émission dans un échantillon monocristallin de Cr:ZnSe¹.

De la même façon que ces travaux ont initié le reste de ma thèse, il faut considérer ce chapitre comme une seconde introduction. Nous venons de voir dans la partie précédente les propriétés du Cr:ZnSe, nous verrons dans cette partie les éléments technologiques et expérimentaux auxquels j'ai été confronté dans mon travail. Ce premier chapitre abordera donc de façon générale les expériences préliminaires en insistant particulièrement sur les résultats initiateurs de mon travail. Par la suite nous verrons plus en détails la fabrication des échantillons ainsi que les améliorations que nous avons pu apporter à ces expériences.

4.1 Caractérisation électrique des échantillons

Comme nous avons pu le dire précédemment, nous avons commencé notre travail par une collaboration avec le CNRS/GEMAC. Nous avons pu ainsi débuté nos expériences avec

¹JAECK et al. 2006.

une série de six échantillons, la série A. Le dopage en chrome a été obtenu par diffusion après la croissance comme nous avons pu le voir précédemment lors du paragraphe 1.3.2 à la page 18. Les concentrations des échantillons, mesurées optiquement, varient entre 8×10^{18} et $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ces plaquettes font $1 \times 1 \text{ cm}^2$ pour une épaisseur de $546 \mu\text{m}$ et les faces ont été polies par l'entreprise MARIS-DELFOUR. Ce premier ensemble d'échantillons nous a donc permis de réaliser une série d'expériences d'électroluminescence dans le Cr:ZnSe.

Nous avons donc défini un dispositif expérimental simple, permettant de réaliser les premières expériences. Leur objectif principal est de mesurer les caractéristiques intensité-tension pour des échantillons de Cr:ZnSe et de détecter une émission infrarouge entre 2 et $3 \mu\text{m}$. Je détaillerai plus complètement le procédé de fabrication des échantillons lors d'un prochain chapitre (voir le paragraphe 6.1.2 à la page 91). Pour l'instant je vais me contenter de décrire les échantillons pour simplifier cette introduction.

4.1.1 Présentation des échantillons de Cr:ZnSe

Pour permettre le passage du courant électrique dans les échantillons, on dépose sur leur surface des électrodes métalliques, dans notre cas des électrodes de chrome/or, c'est-à-dire une fine épaisseur de chrome de 20 nm qui sert de couche d'accroche et une couche d'or de 200 nm qui permet une bonne conduction électrique à la surface de l'électrode. Nous n'avons pas déposé directement l'or parce c'est un métal qui s'accroche en général difficilement à la surface des semi-conducteurs. Ainsi lors des procédés de dépôts des électrodes, il est fréquent que les couches d'or seules se détachent ce qui conduit à une mauvaise définition spatiale des contacts.

On dépose ces électrodes sur les grandes faces des échantillons. Tout d'abord, on dépose sur la face arrière une électrode continue de $8 \times 8 \text{ mm}^2$. Pour la face avant, on dépose une série de pistes de $100 \mu\text{m}$ de large pour 8 mm de long, espacées de $100 \mu\text{m}$ soit quarante pistes sur la surface de $8 \times 8 \text{ mm}^2$. La photographie 4.1 présente cette géométrie d'échantillon.

Pour étudier l'apport éventuel d'une injection optique (voir le chapitre 7), nous avons décidé de déposer des pistes ajourées, et non continues. Ces grilles, de deux types, certaines avec des trous de $5 \mu\text{m}$ et d'autres avec des trous de $10 \mu\text{m}$ sont répartis en deux groupes de vingt pistes comme on peut le voir sur la photographie 4.1.

4.1.2 Montage expérimental

L'échantillon est collé sur une plaquette de céramique avec une colle conductrice. Cette plaquette présente une métallisation qui permet le contact électrique avec la face inférieure. Pour apporter la tension sur la face supérieure, nous avons utilisé un montage à base de pointes micrométriques, comme on peut le voir sur la photographie 4.1.

Les pistes sont donc terminées par des plots continus, visibles sur la photographie précédente permettant ainsi la bonne application de la tension électrique. Le montage expérimental

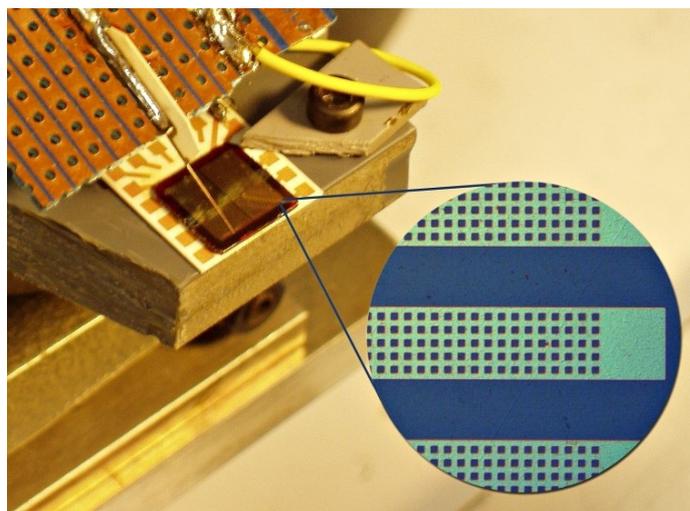


FIGURE 4.1 – Montage expérimental préliminaire, le zoom est une photo au microscope NOMARSKI d'une électrode. La piste fait $100\ \mu\text{m}$ de large pour $8\ \text{mm}$ de long. Au bout on peut noter la présence d'un plot continu qui sert pour poser la micropointe visible sur la photographie et qui permet l'application de la tension électrique.

tal est donc assez simple, la pointe et la face inférieure sont connectées à un générateur de hautes tensions et on va mesurer le courant circulant dans le circuit pour différentes tensions appliquées.

Le schéma 4.2 présente le montage expérimental utilisé. Le générateur de tension est soit un sourcemètre KEITHLEY 6430 qui permet de mesurer le courant et d'appliquer une tension inférieure à $200\ \text{V}$, soit un générateur de haute tension SRS PS325 pouvant appliquer $2500\ \text{V}$ et dans ce cas on utilise un voltmètre KEITHLEY 2000 pour mesurer le courant circulant dans une résistance de $100\ \text{k}\Omega$ placée en série.

Ce montage permet donc à la fois de mesurer des courants faibles pour de basses tensions, en utilisant le KEITHLEY 6430 et également d'appliquer de hautes tensions au détriment de la précision sur le courant.

On observe l'émission infrarouge par les facettes de l'échantillon, comme le montre le schéma 4.2. Le rayonnement est collecté par une lentille en ZnSe possédant une longueur focale de $7\ \text{cm}$ placée en configuration $2f/2f$. Nous détectons l'émission dans l'infrarouge proche à l'aide d'une caméra de chez CEDIP refroidie par effet PELTIER et dont la bande spectrale de sensibilité, entre 1 et $2,7\ \mu\text{m}$, recouvre en partie la fenêtre d'émission du Cr:ZnSe.

4.2 Résultats expérimentaux : Première émission infrarouge

Nous venons de voir le montage expérimental utilisé avec cette première série d'échantillons. Notre premier objectif a été d'obtenir des mesures de caractérisations électriques sur nos

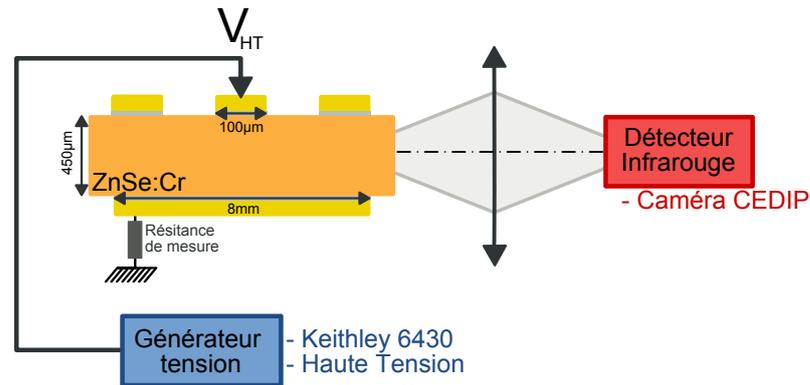


FIGURE 4.2 – Montage expérimental pour la caractérisation électrique et optique, le générateur de tension est au choix un sourcemètre KEITHLEY 6430 et un générateur de haute tension SRS PS325 dans ce cas on ajoute une résistance pour la mesure du courant circulant dans le dispositif. La mesure de l'émission est réalisée soit par un détecteur infrarouge HgCdTe soit par une caméra SWIR.

échantillons. Dans un second temps nous nous sommes intéressés à l'émission infrarouge proprement dite. Dans la suite de cette partie je vais plus particulièrement m'intéresser aux résultats provenant de l'échantillon A2 présentant un dopage de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les autres échantillons de cette série ont soit été consommés lors de la réalisation du procédé de fabrication, soit ont été endommagés lors des premières tentatives.

4.2.1 Caractéristiques électriques de l'échantillon A2

Les mesures électriques peuvent être résumées par le graphique 4.3. Cette caractéristique intensité-tension est représentée en échelle logarithmique pour mettre en valeurs les deux régimes de comportements observés. Un premier régime, pour des tensions inférieures à 850 V — soit un champ électrique moyen de 15 kV cm^{-1} — est linéaire, correspondant à un régime ohmique classique. On peut noter que le courant circulant dans cette région est très faible, de l'ordre de la dizaine de nanoampères, ce qui correspond bien à la description que nous avons faite du Cr:ZnSe dans le chapitre précédent, il se comporte globalement comme un isolant présentant une très grande résistance interne (plusieurs T Ω en obscurité, ici plusieurs G Ω sous éclairage visible ambiant).

Cependant, pour des tensions plus importantes, correspondant à un champ moyen supérieur à 15 kV cm^{-1} , on découvre un régime non-linéaire qui permet le passage d'un courant beaucoup plus important, atteignant le microampère. Il est important de signaler que pour des champs supérieurs à 28 kV cm^{-1} on arrive dans la zone de claquage diélectrique, qui conduit à la destruction de l'échantillon.

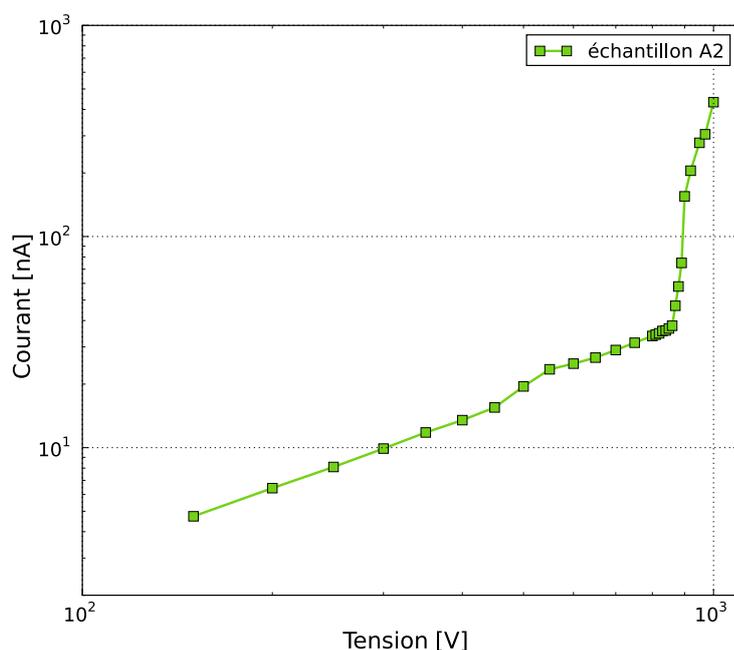


FIGURE 4.3 – Caractéristiques intensité–tension pour l’échantillon A2 représenté en échelle logarithmique. On observe deux régimes de fonctionnement avec un seuil pour 850 V soit un champ électrique moyen de 15 kV cm^{-1}

4.2.2 Émission infrarouge entre 2 et 3 μm

Intéressons-nous maintenant à l’émission infrarouge. Dans un premier temps nous avons observé avec la caméra l’émission infrarouge en fonction de la tension appliquée sur l’échantillon. Le graphique 4.4 montre nos résultats. Il s’agit d’une caractéristique similaire à celle de la figure précédente sur une autre piste du même échantillon, ce qui explique quelque peu les différences notamment au niveau du courant maximum atteint. Cependant, on voit toujours apparaître un seuil et un changement de comportement électrique autour de $12\text{--}14 \text{ kV cm}^{-1}$.

L’émission infrarouge, mesurée par la caméra CEDIP est reportée sur la deuxième courbe. Il s’agit d’une mesure intégrée sur la surface émettrice de l’échantillon. La figure 4.5 montre deux images issues de cette mesure, la première prise avant le seuil, à 600 V soit environ 10 kV cm^{-1} et la seconde au-dessus du seuil à 1 000 V soit environ 18 kV cm^{-1} pour le champ électrique moyen. L’image 4.5b montre clairement une émission lumineuse lors de cette excitation électrique. Aucun traitement n’a été réalisé sur cette image, notamment le fond thermique ambiant et les éventuels rayonnements parasites sont encore présents.

Il faut noter que pour des valeurs de tension inférieures au seuil, nous n’avons pas pu extraire de données du bruit de la mesure. Les images produites par la caméra sont entachées d’un fond ambiant que l’on peut voir sur les images de la figure 4.5. Sans excitation électrique, il est possible d’obtenir la valeur moyenne de ce bruit de fond à partir d’un enregistrement. L’écart type sur ce bruit correspond à la limite de sensibilité de notre mesure, et comme il

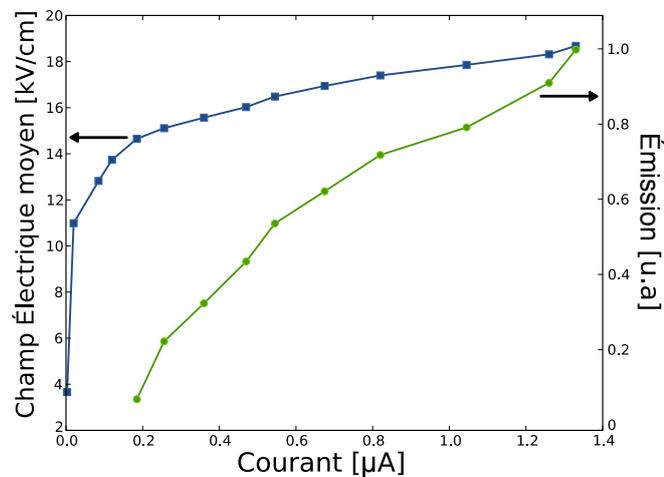


FIGURE 4.4 – Caractéristiques intensité-tension-émission de l'échantillon A2

est difficile de s'affranchir du fond ambiant sans un dispositif complexe — cryostat sous vide par exemple — il s'agit d'une des limites de notre mesure.

La courbe ne présente que les points de mesure au-dessus du fond infrarouge. L'image 4.5 au-delà du seuil présente deux zones sombres, il s'agit d'éclats, de défauts présents sur la facette non-polie de l'échantillon. On voit que ces zones n'émettent pas de rayonnement, on peut donc éliminer une origine thermique à l'émission infrarouge que l'on observe. L'émission est de plus répartie sur toute la hauteur de la facette de l'échantillon. Malheureusement comme je viens de le rappeler, cette facette n'est pas polie, il s'agit d'une facette qui a été découpée et est donc particulièrement rugueuse. L'origine spatiale de l'émission n'est donc pas identifiable directement sur cette image. Cependant, dans la suite de mon travail, j'aurai l'occasion de revenir sur ce point.

4.2.3 Identification de l'émission infrarouge

Ainsi il nous faut dorénavant arriver à identifier plus correctement l'origine de cette émission. Un premier élément nous permet de dire qu'il y a peu de chance que ce soit une émission d'origine thermique, c'est-à-dire provenant de l'échauffement du cristal pendant l'excitation électrique. Mais ce n'est pas suffisant bien évidemment. Nous avons donc recherché à mesurer le spectre de ce rayonnement pour identifier son origine. Rappelons que l'émission du chrome dans le ZnSe est très étendue entre 2 et 3 µm, avec un maximum vers 2,4 µm (voir le paragraphe 2.3 à la page 33).

Pour réaliser cette mesure nous avons utilisé notre montage précédent en ajoutant entre le Cr:ZnSe et la caméra un filtre interférentiel tournant dont le spectre de transmission est présenté dans la figure 4.6. Ce filtre ne permet pas de mesurer au-delà de 2,7 µm, mais comme il s'agit également de la longueur d'onde de coupure haute de la caméra, nous avons

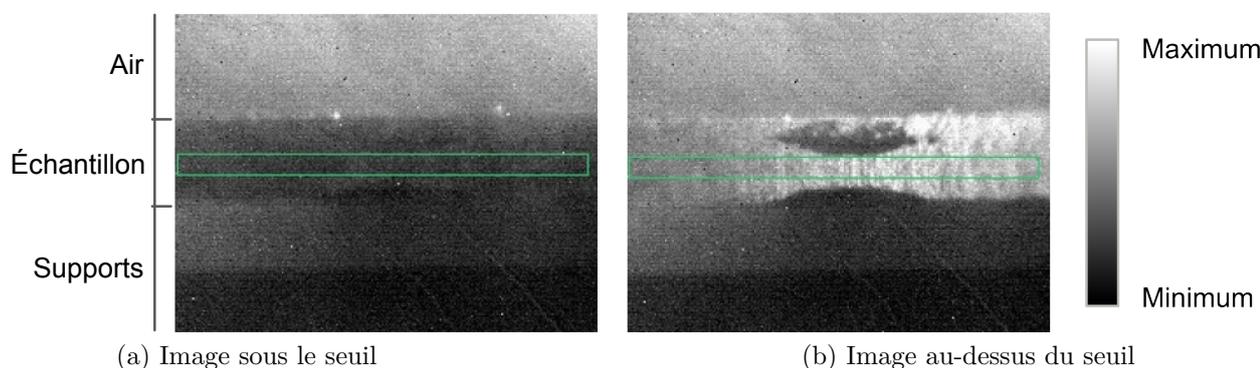


FIGURE 4.5 – Émission infrarouge observée par caméra infrarouge CEDIP, sous le seuil et au-dessus du seuil électrique. La caméra enregistre à une cadence de 100 Hz pendant 5 ms de temps d'intégration, le cadre vert correspond à une zone de mesure de la caméra non-utilisée ici. Ces images proviennent d'une moyenne réalisée sur une portion de film à tension constante pour en diminuer le bruit.

malgré tout pu faire une mesure partielle du spectre d'émission dans la bande d'émission théorique du Cr:ZnSe.

Le résultat de cette mesure sous excitation électrique est représenté sur la figure 4.7, où on a également représenté les spectres d'absorption et d'émission du chrome dans le ZnSe (identiques au graphique 2.10 à la page 34). On peut remarquer un accord fort entre le spectre d'émission lors de l'excitation électrique et celui lors de l'excitation optique. On retrouve le même maximum d'émission à $2,4 \mu\text{m}$. On remarque également un désaccord pour les basses longueurs d'onde, entre $1,9$ et $2,2 \mu\text{m}$ où l'émission électroluminescente est plus faible que celle photoluminescente. Ce phénomène peut s'expliquer si l'émission est réalisée dans le volume de l'échantillon. En effet comme le montre le pic d'absorption du chrome, il existe encore une forte absorption dans cette région. Ainsi une partie de l'émission est réabsorbée dans le volume avant de pouvoir sortir du cristal. Alors que dans l'émission photoluminescente, on éclaire à une énergie supérieure au gap du semi-conducteur et donc l'émission provient d'une région proche de la surface ; il ne peut y avoir de réabsorption dans le volume.

Ainsi cette mesure confirme notre hypothèse initiale, l'émission infrarouge que nous avons obtenue est bien liée aux atomes de chrome et plus particulièrement à la transition ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$. Lors de nos mesures du graphique 4.4, il n'a pas été possible de mesurer un rayonnement infrarouge pour une excitation électrique en dessous du seuil. Le rayonnement infrarouge ambiant crée un fond parasite qui nous empêche d'obtenir des résultats clairs dans cette région. Il n'est donc pas réellement possible de conclure dans ce sens. L'équipe américaine de S. MIROV², à l'université de Birmingham, a pu mesurer également une électroluminescence du Cr:ZnSe, mais dans un matériau polycristallin co-dopé à l'aluminium et pour des champs électrostatiques plus faibles de l'ordre de 1 kV cm^{-1} , comme nous l'avons déjà noté aupara-

²LUKE et al. 2006 ; FEDOROV et al. 2007.

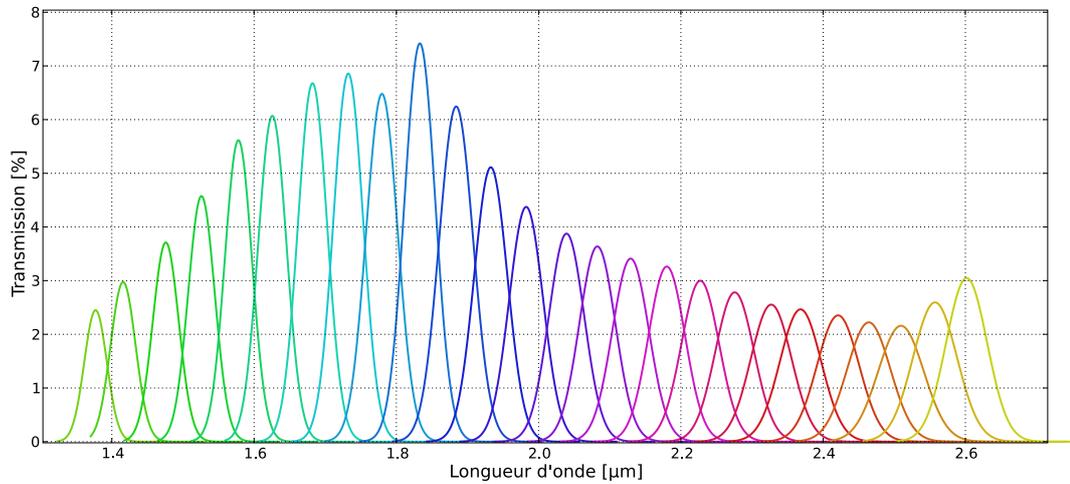


FIGURE 4.6 – Spectre de transmission du filtre interférentiel tournant utilisé pour filtrer l'émission du Cr: ZnSe. On peut noter que la transmission est assez faible, en moyenne à 4%. Les spectres ont été obtenus avec une fente d'un millimètre placée en amont du filtre.

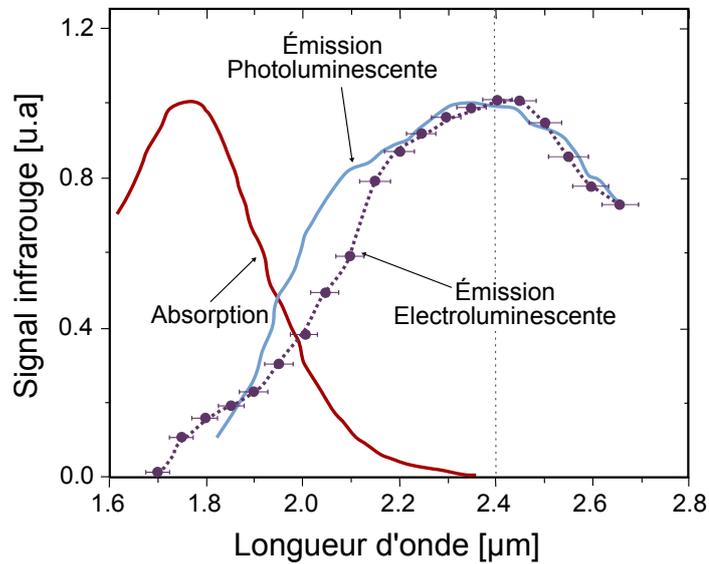


FIGURE 4.7 – Comparaison des spectres d'émission photoluminescente et électroluminescente. Le spectre d'absorption du chrome est rappelé d'après PAGE et al. 1997. On remarque un très bon accord entre ces deux émissions hormis dans la zone d'absorption du chrome, ce qui suggère la possibilité d'une émission dans le volume de l'échantillon.

vant (voir § 3.2.3 page 48). Ils ont utilisé pour leurs mesures un détecteur InSb (sensible sur 1–5,5 μm) et une détection synchrone pour supprimer les éléments parasitant leurs mesures.

4.3 Discussion et commentaires

Ces résultats ont été très encourageants, mais ils ont été également marqués par quelques difficultés d'ordre expérimental. Nous venons de voir que les champs électriques appliqués sont très importants, ils avoisinent en moyenne 20 kV cm^{-1} . Or le claquage diélectrique du ZnSe se produit pour des champs de 28 kV cm^{-1} . De plus je parle ici de champ moyen car la distribution du champ dans le ZnSe n'est pas uniforme comme nous le verrons par la suite. Il est donc arrivé qu'un claquage diélectrique se produise, détruisant ainsi la surface de l'échantillon et les électrodes utilisées. Ces claquages ne se produisent heureusement qu'à forte tension, très supérieure au seuil d'émission, mais malgré tout il s'agit d'une limite expérimentale gênante. De plus après un tel événement, le comportement de l'échantillon est très modifié même à grande distance du lieu du claquage, pour des raisons qui restent incertaines.

Au-delà de ces événements peu courants, un autre défaut est apparu au cours de ces expériences. L'application continue d'une haute tension a entraîné rapidement une fatigue et une diminution de l'émission voire une disparition du comportement présenté précédemment. Le mécanisme expliquant cette fatigue n'est pas clairement connu malheureusement, mais il a conduit au bout de plusieurs cycles de mesures à une disparition de l'émission infrarouge sur un échantillon. C'est ici un problème de limitation des performances et qu'il faut donc maîtriser.

Cependant, il est possible de tirer des informations importantes de ces expériences. Nous avons appliqué une tension de 1 kV pour obtenir un courant de 1 μA . De plus nous avons évalué l'intensité lumineuse émise par le Cr:ZnSe. En supposant une émission uniforme sur une sphère et en caractérisant la caméra infrarouge, nous avons évalué l'intensité émise de l'ordre du nanowatt optique. Ainsi on peut déterminer un ordre de grandeur pour le rendement d'émission infrarouge de 10^{-6} . On est encore loin de pouvoir obtenir un milieu amplificateur pour un laser, mais ce premier résultat est un premier pas en ce sens. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication en 2006³ et sont le fondement de tout mon travail à suivre.

Il faut que je précise un élément qui deviendra important par la suite. Ces expériences ont été faites sous éclairage ambiant (néon). Il est possible que des processus secondaires de photo-excitation aient contribué à l'émission électroluminescente, mais ceci n'a pas été étudié ou quantifié au moment de ces expériences. Ce point est cependant suffisamment important pour mériter une étude en soi, et ce sera l'objet du chapitre 7.

Nous sommes donc confrontés à la nécessité d'améliorer ces échantillons pour réussir à

³JAECK et al. 2006.

pallier les lacunes que je viens de citer. Il s'agit de l'objet des prochains chapitres de ce manuscrit et nous verrons qu'au travers de ces améliorations, nous avons également obtenu de précieux renseignements sur le Cr:ZnSe proprement dit.

Chapitre 5

Le dopage en chrome : Mesures expérimentales et Présentation des échantillons

Sommaire

5.1	Méthodes de mesure du dopage	63
5.1.1	Mesures par absorption dans l'infrarouge	63
5.1.2	Mesures par spectrométrie de masse	66
5.1.3	Conclusion	71
5.2	Présentation des échantillons et de leur dopage	71
5.2.1	Échantillons issus de la collaboration avec le CNRS/GEMAC	71
5.2.2	Échantillons commerciaux	79
5.2.3	Du dopage et de son uniformité	82
5.3	Bilan et perspectives	85

LE NIVEAU de dopage en chrome est un paramètre crucial pour atteindre un bon niveau d'électroluminescence dans ZnSe, il nous faut donc arriver à le déterminer. Comme nous avons pu le voir précédemment, le dopage en chrome modifie le comportement spectral (voir § 2.2 page 26), et les propriétés électriques du Cr:ZnSe¹, ce chapitre va étudier plus en détails ces aspects.

5.1 Méthodes de mesure du dopage

Au-delà du dopage en chrome dans ZnSe, les méthodes que je vais détailler dans cette partie peuvent, bien sûr, s'appliquer à d'autres composés. Dans notre cas le dopage est compris entre 10^{18} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} , ce qui est une valeur importante de dopage, il entraîne donc une modification des propriétés physiques du ZnSe.

5.1.1 Mesures par absorption dans l'infrarouge

Commençons par la méthode optique, non destructrice de l'échantillon la plus couramment utilisée à l'Onera, la mesure par absorption optique, et qui est également la méthode de référence des articles concernant le Cr:ZnSe.² Je vais commencer par rappeler le principe de cette mesure puis nous verrons plus en détails les moyens de mesure. Les résultats seront eux discutés par la suite (voir § 5.2).

¹GODLEWSKI et al. 1980.

²DELOACH et al. 1996; RABLAU et al. 1999; VIVET et al. 2007.

Le coefficient d'absorption et la mesure de concentration

Le chrome dans ZnSe présente différentes bandes d'absorption, que nous avons déjà commentées dans le paragraphe 2.2. Pour cette mesure, nous allons nous intéresser plus particulièrement au domaine infrarouge, entre 1,5 μm et 2,0 μm où se situe la zone d'absorption du niveau fondamental du chrome ${}^5E \leftrightarrow {}^5T_2$ (voir § 1.2.2 page 13). À partir de cette absorption, on peut remonter au dopage en chrome, en utilisant la relation de Beer-Lambert. Pour de faibles niveaux de dopage, on peut considérer que le coefficient d'absorption d'un échantillon de Cr:ZnSe varie linéairement avec la concentration. Nous verrons par la suite que cette loi ne vaut plus à partir de dopage supérieur à 10^{20} cm^{-3} .

On définit de façon générale le coefficient d'absorption α par unité d'épaisseur, qui dépend de la longueur d'onde λ et de la polarisation de la lumière ϵ :

$$\alpha(\lambda, \epsilon) = \frac{1}{I(\lambda, \epsilon)} \frac{dI(\lambda, \epsilon)}{dz} \quad (5.1)$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, comme c'est le cas pour ZnSe, il n'y a pas de dépendance du coefficient d'absorption avec la polarisation.

Ainsi en mesurant l'absorption infrarouge d'un échantillon d'épaisseur h il est possible d'obtenir la concentration en chrome d'un échantillon, avec la relation suivante :

$$\begin{aligned} I_T(\lambda) &= I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)h} \\ \alpha(\lambda) &= \frac{1}{h} \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \end{aligned}$$

La relation entre le coefficient d'absorption et la concentration $n_{\text{Cr}^{2+}}$ a été mesurée par VALLIN et al. 1970 grâce à une série de mesures chimiques et optiques. Ils ont mesuré ainsi la section efficace du chrome dans ZnSe qui vaut $\sigma_{\text{Cr}^{2+}} = 1,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ à 1,77 μm :

$$n_{\text{Cr}^{2+}} = \frac{\alpha}{\sigma_{\text{Cr}^{2+}}} \quad (5.2)$$

Cependant, nous n'avons pas tenu compte dans ces équations des pertes de Fresnel aux deux interfaces échantillon-air. Pour l'instant les équations précédentes sont valides si l'on mesure l'intensité à l'intérieur de l'échantillon, à l'entrée et à la sortie, ou bien s'il n'y a aucune perte par réflexion aux interfaces, c'est-à-dire, si l'échantillon est recouvert d'un anti-reflet.

En tenant compte d'un coefficient de réflexion R aux interfaces échantillon-air (entre un indice de 1 et un indice de n), et des multiples réflexions internes, on obtient la relation suivante :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha(\lambda)h}}{1-R^2 e^{-2\alpha(\lambda)h}} \quad (5.3)$$

À incidence normale, on a la relation suivante :

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (5.4)$$

Si l'indice de réfraction du ZnSe, fonction de λ , est connu, celui du Cr:ZnSe reste largement inconnu. Le problème est donc compliqué par l'absence d'information sur le coefficient de réflexion R dans les équations précédentes.

En pratique, on mesure la transmission au travers de l'échantillon et on en déduit l'absorption par :

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = A_{refl} + A_{abs} \quad (5.5)$$

On peut séparer le terme d'absorption dans notre mesure en deux composantes, la première due aux pertes de Fresnel par réflexion lors des changements d'indice, et la seconde due à l'absorption proprement dite du chrome dans ZnSe, ce que nous avons fait dans l'équation précédente. La part due à la réflexion est présente avec ou sans dopage et il est indépendant de la taille de l'échantillon, on considère qu'il s'agit d'un terme constant dans toutes les mesures. On peut alors extraire des mesures de transmission la valeur de A_{abs} et en déduire le dopage par l'équation 5.2.

Méthodes de mesure utilisées

Je viens de montrer comment calculer le dopage en chrome dans nos échantillons de Cr:ZnSe à partir des spectres de transmission infrarouge. Attardons nous un peu sur la méthode de mesure. J'ai utilisé à l'ONERA un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared spectrometer* ou FTIR) de marque BRÜKER. La figure 5.1 montre un schéma de principe de la mesure et la figure 5.2 que j'ai déjà présentée dans la première partie, illustre les courbes de transmission obtenues avec cet appareil.

Le principe de fonctionnement d'un FTIR est simple, on utilise une lumière blanche que l'on va moduler par un montage de type MICHELSON. Ces modulations sont réalisées par le déplacement d'un miroir du MICHELSON modifiant donc la différence de marche pour chaque longueur d'onde du faisceau infrarouge ; les interférences sont ainsi modifiées pour chaque position du miroir. Cette lumière modulée va ensuite traverser un échantillon et être mesurée par un détecteur de référence³. À partir de la modulation, qui est connue via le déplacement du miroir, il est possible par une transformée de Fourier du signal du détecteur, d'obtenir le spectre de transmission de l'échantillon. Bien sûr, il faut au préalable calibrer les résultats en réalisant une mesure de fond instrumental permettant de prendre en compte les pertes de transmission de l'appareil et de ses constituants, et de l'air présent sur le trajet du faisceau lumineux —on notera en particulier un signal parasite présent sur mes mesures à 4,2 μm dû au CO_2 .

³Dans le cas du BRÜKER de l'ONERA, il s'agit d'un détecteur de type DTGS, ou Sulfate de Triglycine Deutéree, qui a la propriété d'avoir une absorption constante.

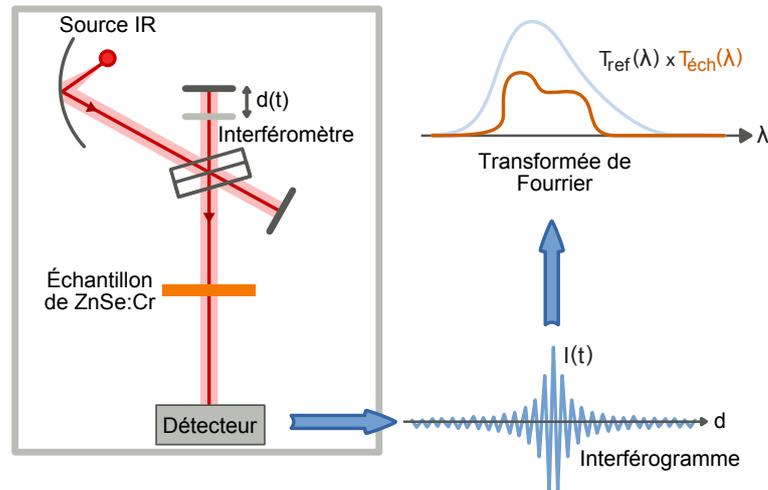


FIGURE 5.1 – Principe de fonctionnement d'un FTIR. Un corps noir sert de source infrarouge dont le spectre d'émission est connue. Le montage optique est un montage de MICHELSON, le détecteur mesure le signal lors du déplacement d'un miroir. Connaissant ce déplacement, par transformée de FOURIER il est possible de déterminer le spectre de transmission de l'échantillon.

La figure 5.2 montre le résultat de la mesure, comme nous l'avons vu précédemment, on note bien la forte absorption à $1,77\ \mu\text{m}$ due au chrome dans ZnSe. C'est de cette absorption que l'on peut extraire les valeurs de dopage, comme nous l'avons vu dans l'équation 5.2 en prenant la section efficace d'absorption du chrome donnée par⁴, $\sigma_{\text{Cr}^{2+}} = 1,1 \times 10^{-18}\ \text{cm}^2$ à $1,77\ \mu\text{m}$.

5.1.2 Mesures par spectrométrie de masse

Une autre technique de mesure du dopage consiste à utiliser la spectrométrie de masse. Le principe générale de ces techniques, car il en existe un grand nombre, est de mesurer séparément les différents constituants d'un échantillon en fonction de sa masse atomique. Les techniques de spectrométrie de masse se distinguent, de façon générale, par la manière dont on va séparer les constituants de l'échantillon et la méthode de tri.

Spectrométrie de masse d'ions secondaires

J'ai pu, dans le cadre d'une collaboration avec le CNRS/GEMAC, réaliser des mesures de spectrométrie de masse d'ions secondaires (*Secondary Ions Mass Spectrometry* ou SIMS). Cette technique, bien que destructrice, est extrêmement sensible, elle permet de mesurer des

⁴VALLIN et al. 1970.

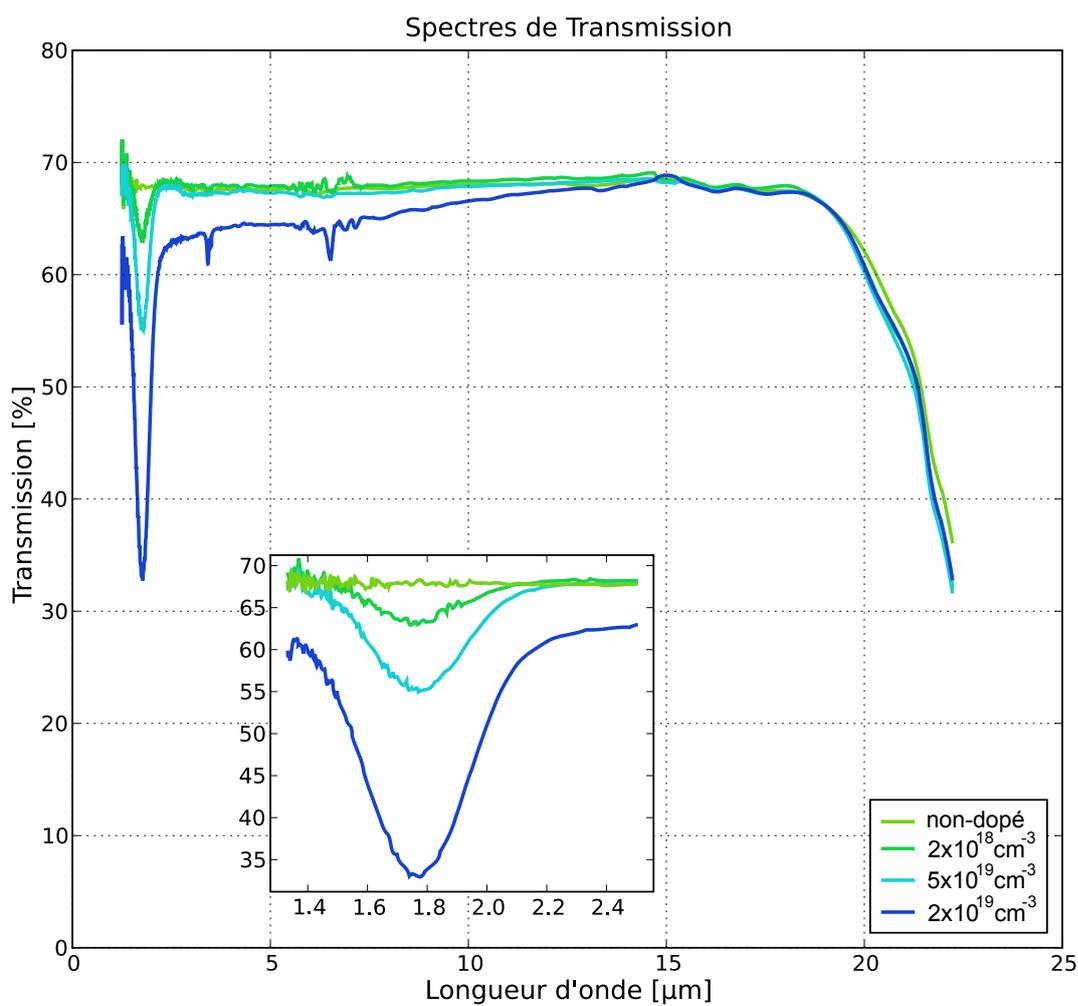


FIGURE 5.2 – Mesures de transmission de Cr:ZnSe dans l'infrarouge, en insert le graphique représente un zoom sur la bande d'absorption du chrome, on voit une évolution de l'absorption avec le niveau de dopage calculé par la méthode décrite précédemment. On peut noter qu'à des dopages élevés un décalage se produit (courbe bleue).

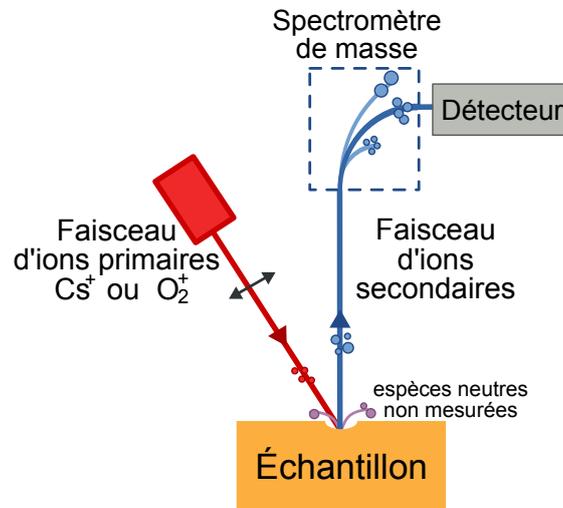


FIGURE 5.3 – Principe de la spectroscopie de masse d'ions secondaires : un faisceau d'ions dit primaires vient abraser la surface d'un échantillon, les constituants sont alors éjectés et collectés vers le spectromètre de masse qui vient alors trier et mesurer la quantité de chaque constituant en fonction de sa masse.

concentrations très faibles.

Comme son nom l'indique, cette technique consiste à mesurer par spectrométrie de masse des « ions secondaires ». On projette sur l'échantillon un faisceau d'ions — dits primaires car extrinsèques à l'échantillon, généralement O_2^+ ou Cs^+ — à forte énergie (typiquement de 1 à 30 keV). Ce bombardement va arracher des atomes à l'échantillon, les ions primaires brisant les liaisons chimiques de la structure. Progressivement, il se forme un cratère dans l'échantillon d'une taille déterminée par l'expérience. Une fraction des atomes pulvérisés constitue les ions secondaires que l'on va détecter. Ce rapport dépend du potentiel d'ionisation, et de la matrice cristalline étudiée. Il est donc nécessaire de réaliser un étalonnage. Par la suite, l'action d'un champ magnétique va sélectionner les espèces arrivant sur le détecteur en fonction du rapport Q/m , la charge portée et la masse de l'ion. On obtient ainsi la mesure du nombre d'ions détectés en fonction de leur masse atomique.

On distingue deux types d'espèces détectées dans les mesures de spectrométrie de masse : les espèces minoritaires, *ie* les impuretés et les dopants que l'on veut mesurer et les espèces majoritaires, les éléments de la matrice cristalline. Pour ces derniers, il est difficile de les caractériser proprement par cette méthode, leur taux d'ionisation par les ions primaires n'est pas facilement normalisable, il dépend beaucoup de l'environnement cristallographique dans l'échantillon et de la nature des ions primaires.

Comme on l'a dit, c'est le faisceau d'ions primaires qui génère les ions secondaires, il est donc possible de l'orienter, ce qui permet plusieurs modes de mesure :

- Le premier, le plus simple va déterminer sans modification du faisceau, le spectre de masse de l'échantillon. On va compter pour chaque poids atomique, le nombre d'occurrences. En fonction du poids atomique, on peut déterminer le ou les isotopes responsable du signal. De plus, en supposant la vitesse de pulvérisation comme constante (ce qui est le cas loin de la surface de l'échantillon), et en relevant l'évolution temporelle des mesures, il est possible d'obtenir un profil de concentration en profondeur. Cette mesure n'est possible uniquement sur une faible épaisseur.
- Après clivage, en déplaçant la tranche de l'échantillon sous le faisceau, il est possible également de déterminer un profil de dopage dans toute l'épaisseur.

En fonction du matériau, et des constituants à mesurer, on choisit le type d'ions primaires que l'on va utiliser. Bien sûr dans ce cas, il est impossible de déterminer si l'échantillon contenait ces éléments, mais cela ne constitue généralement pas une limitation à cette technique. Cependant, on peut également comprendre que la quantité d'ions arrachés va varier à la fois en fonction de la maille hôte, mais également en fonction de la nature de l'ion, et cela pour un même faisceau, *ie* même énergie et même géométrie. Pour obtenir une information quantitative, il est donc nécessaire de calibrer la mesure avec un échantillon de référence contenant une quantité bien connue du composé chimique que l'on veut détecter. En réalisant le rapport entre la mesure des atomes de la maille et la mesure sur les atomes de l'impureté, on obtient alors une référence sûre et précise pour une analyse quantitative. On définit ainsi un facteur propre $S(Z)$ à chaque espèce Z pour une maille cristalline R donnée, le coefficient de sensibilité relative (*Relative Sensitivity Factor*, RSF) et on calcule la concentration d'un élément Z par rapport à un élément R de la matrice hôte de la façon suivante :

$$n_Z = RSF(Z|R) \frac{S(Z)}{S(R)} \quad (5.6)$$

Ainsi le principal inconvénient de la mesure par SIMS est qu'il est nécessaire de calibrer la mesure. Il faut pour cela un échantillon dont la quantité de l'élément à étudier est précisément connue, obtenu par une implantation ionique de l'élément dans la matrice non-dopée. Cependant, une analyse qualitative est possible, le ratio $S(Z)$ sur $S(R)$ est une grandeur normalisée et donc comparable entre différents échantillons pour un même élément Z et un même élément de référence R . Cette technique a été utilisée dans la caractérisation de nos échantillons (voir § 5.2.3).

Spectrométrie de décharge lumineuse

Une autre technique, que je n'ai pas utilisée pendant ma thèse mais utilisée par nos fournisseurs comme nous le verrons par la suite, est la technique de mesure spectrométrique par décharge lumineuse (ou *Glow Discharge Mass Spectrometry*, GDMS). L'objectif est d'abraser la surface d'un échantillon pour pouvoir en réaliser l'analyse par spectrométrie de masse.

Dans cette technique, on utilise un plasma d'argon dans un ampoule à décharge pour

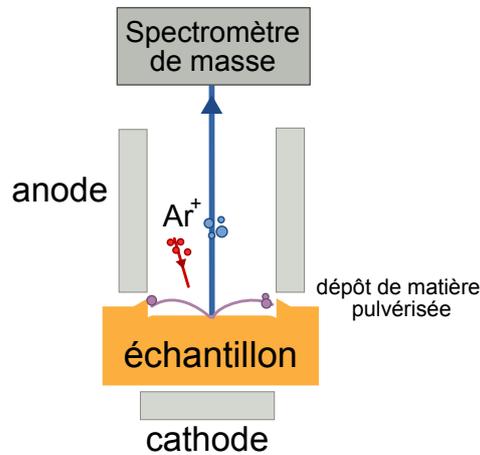


FIGURE 5.4 – Principe de la spectroscopie de masse de décharge lumineuse, un plasma d'argon, généré dans une ampoule à vide entre la cathode et l'anode, vient abraiser la surface de l'échantillon qui libère ainsi ses constituants. Ces derniers sont alors collectés par le spectromètre de masse et analysés.

attaquer la surface et réaliser la séparation des éléments chimiques. Le plasma est obtenu dans une ampoule à décharge, c'est-à-dire une ampoule fermée dans laquelle un gaz d'argon est excité par une anode et une cathode. L'échantillon à tester joue le rôle de cathode s'il est conducteur, sinon on utilise un dispositif radiofréquence pour contrôler le plasma dans l'ampoule. L'objectif comme précédemment est d'attaquer la surface de l'échantillon, ici sur quelques dizaines de nanomètres pour extraire les constituants de l'échantillon. Les ions secondaires, arrachés de l'échantillon, sont alors analysés par spectrométrie de masse.

Il est également possible de réaliser une mesure de concentration grâce à l'émission lumineuse qui se crée dans l'ampoule, dans la zone dite de lumière négative à l'intérieur du plasma de l'ampoule à décharge, c'est la méthode GDOS ou *Glow Discharge Optical Spectrometry*. Chaque élément chimique va sous l'effet de l'excitation électronique du plasma, émettre une lumière qui lui est propre. Ceci permet grâce à une analyse spectrométrique de déterminer la composition de l'échantillon étudié. La figure 5.4 représente schématiquement le fonctionnement d'un spectromètre GDMS.

Spectrométrie de masse par plasma

Enfin nous avons eu recours à une troisième méthode de mesure, pour permettre une comparaison de nos mesures, comme nous allons le voir par la suite. Il s'agit de la méthode ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*. L'échantillon est mis en solution, et donc intégralement détruit, qui va être entièrement vaporisée par un plasma. Les ions produits sont analysés comme précédemment. Bien que destructrice, cette méthode permet

une mesure absolue du contenu de l'échantillon, aucun calibrage n'est nécessaire.

Le résultat de cette mesure est la concentration massique C exprimée en *ppm* soit le nombre de milligramme de chrome contenu dans un kilogramme de ZnSe. Pour obtenir les concentrations à partir de ces mesures, on procède ainsi :

$$n_{Cr} = C \frac{\mathcal{N}_A}{M_{Cr}} d_{ZnSe} \quad (5.7)$$

où : \mathcal{N}_A est le nombre d'AVOGADRO, soit $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

M_{Cr} est la masse molaire du chrome, soit $M_{Cr} = 51,62 \text{ g mol}^{-1}$

d_{ZnSe} est la masse volumique du ZnSe, soit $d_{ZnSe} = 5,263 \text{ g cm}^{-3}$

5.1.3 Conclusion

Nous avons donc vu le principe de trois techniques de mesure du dopage en chrome de nos échantillons de Cr:ZnSe. Je tiens à souligner le fait que la première mesure est non destructive, c'est donc celle que j'ai privilégiée dans le cadre de mon travail. C'est la contradiction entre nos mesures d'absorption optique et les mesures GDMS qui nous a conduit à chercher à confirmer nos mesures. Les mesures ICP-MS ont confirmé notre mesure et invalidé celle d'un de nos fournisseurs. Mais elles nous ont poussé à nous intéresser à ce paramètre important. Les mesures de SIMS n'ont été utilisées que pour étudier la diffusion des échantillons fabriqués par le CNRS/GEMAC, comme nous allons le voir par la suite.

5.2 Présentation des échantillons et de leur dopage

Intéressons nous maintenant aux échantillons que j'ai pu étudier pendant ma thèse. Comme nous avons pu le voir précédemment, lors de nos premières expérimentations sur l'électroluminescence (voir le chapitre 4), nous avons obtenu ces résultats pour des échantillons dopés à $2-4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en chrome. C'est donc cette concentration qui a été notre objectif constant, pour retrouver les conditions expérimentales des expériences préliminaires. De plus rappelons que C. RABLAU dans sa thèse RABLAU 1999 a montré qu'au-delà de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ un phénomène de blanchiment de la luminescence se produit qui entraîne donc une diminution de la durée de vie de la photoluminescence (voir 2.2.3 à la page 28). Bien que le mécanisme à l'origine de ce blanchiment soit encore discuté il apparaît qu'il y a un compromis sur le dopage optimum qu'il nous faut rechercher.

5.2.1 Échantillons issus de la collaboration avec le CNRS/GEMaC

Commençons par présenter les premières séries d'échantillons étudiés. Ces échantillons proviennent d'une collaboration avec le CNRS/GEMAC de Meudon qui utilise une technique de dopage après la croissance cristalline (voir le chapitre 1.3.2 à la page 18 pour plus de détails).

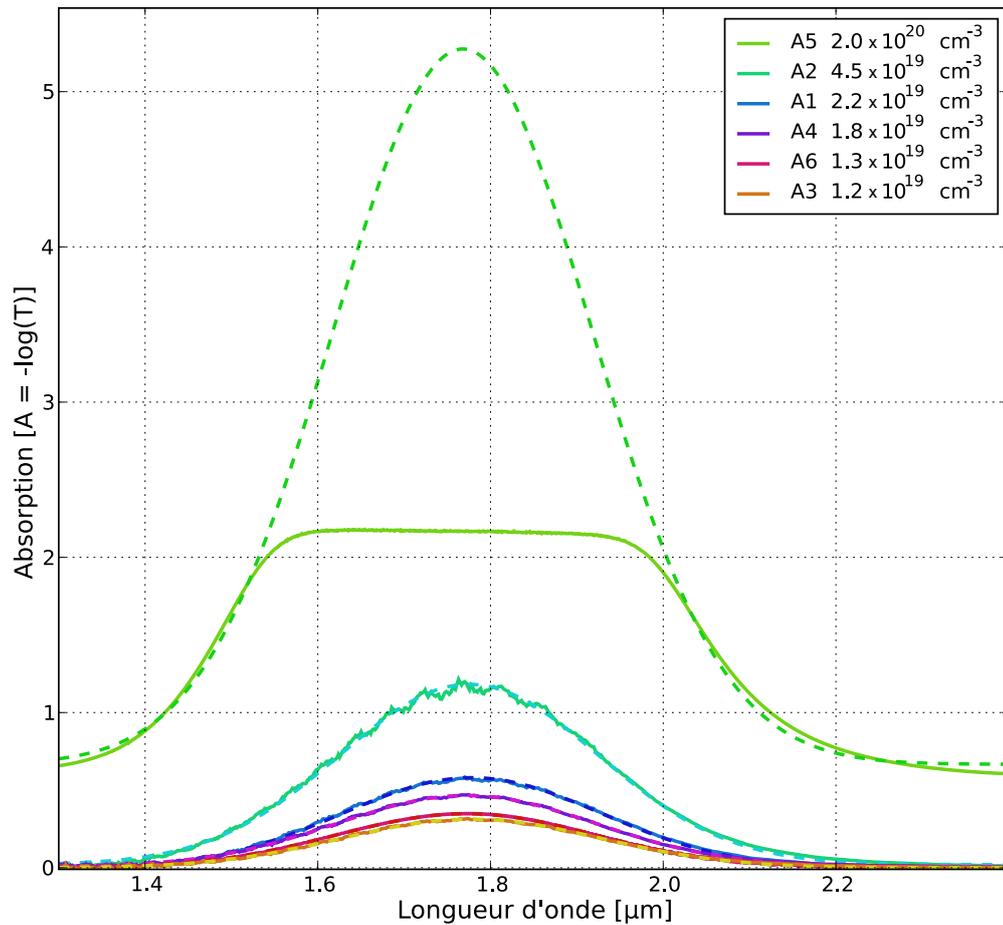


FIGURE 5.5 – Spectre d'absorption du chrome dans ZnSe pour la série d'échantillon A de Cr:ZnSe, avec leur dopage respectif, en pointillé, une interpolation basée sur les données expérimentales. Le dopage de A5 est estimé à partir de cette estimation. Comme on peut le voir, à fort dopage il apparaît un décalage s'ajoutant à l'absorption du chrome, de plus en raison des limites de sensibilité du FTIR, une partie du signal est tronqué.

Mesures de dopage en chrome

Ces échantillons ont permis de mener les premières expériences que nous venons de voir au chapitre précédent (voir le chapitre 4.2 à la page 55) et également de réaliser les premiers développements technologiques du dépôt d'électrode sur Cr:ZnSe comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre suivant (voir § 6.1.2 page 91).

La première série, nommée A, présente comme nous l'avons vu un assortiment de niveaux dopage en chrome allant de 10^{19} cm^{-3} à 10^{20} cm^{-3} . La seconde série provenant également du CNRS/GEMAC, nommée B, a pour objectif de se concentrer autour d'un dopage à 10^{19} cm^{-3} .

Les graphiques 5.5 et 5.6 montrent les spectres d'absorption dans l'infrarouge qui ont permis de déterminer ces valeurs de dopage. On peut voir sur la figure 5.5 pour l'échantillon

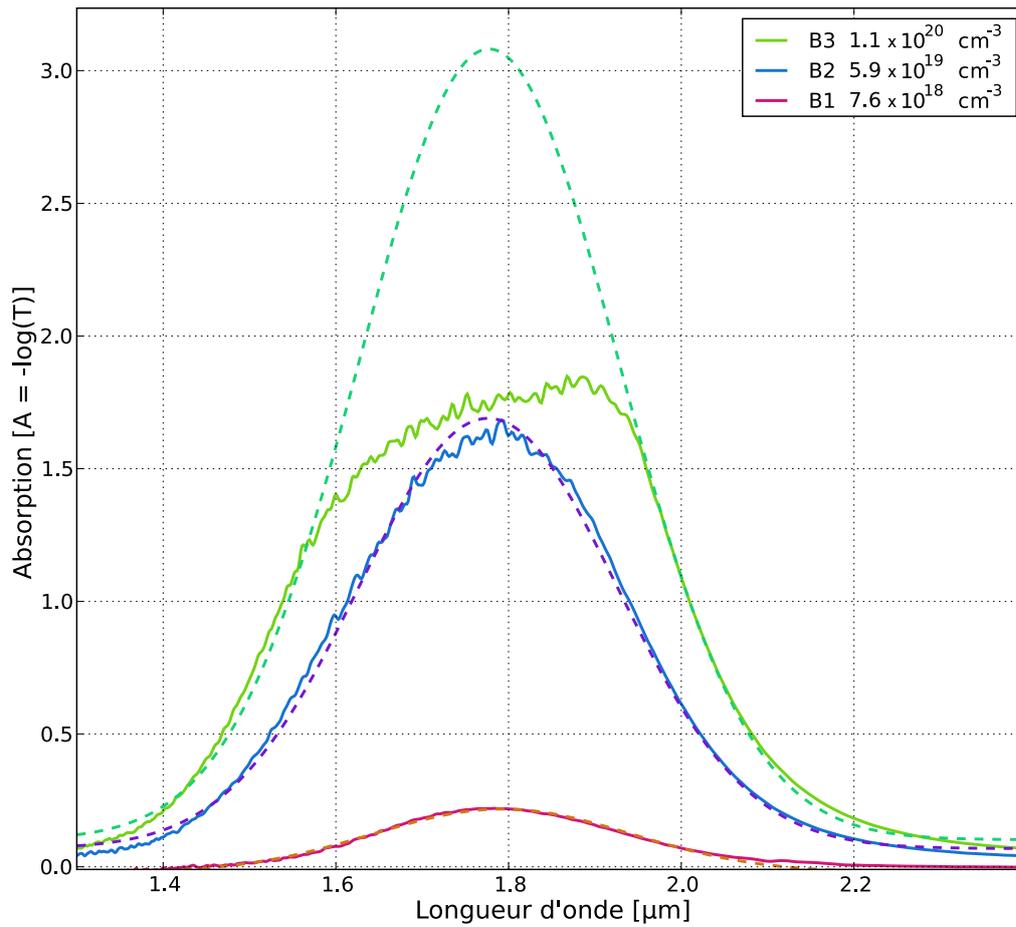


FIGURE 5.6 – Spectre d'absorption du chrome dans ZnSe pour la série d'échantillon B de Cr:ZnSe, avec leur dopage respectif. De la même façon que pour le graphique précédent, il a été nécessaire de déduire le dopage de l'échantillon le plus dopé par interpolation en raison de problèmes liés à la sensibilité du FTIR.

A5 qu'il y a une saturation de l'absorption, on se trouve dans ce cas face aux limites de sensibilité de nos mesures par absorption. Cet échantillon, au contraire des autres, est très opaque dans le visible. Comme nous l'avons vu précédemment dans le paragraphe 2.2.3 à la page 28. Nous avons vu également que pour de forts dopages une absorption centrée autour de $6,5\ \mu\text{m}$ devient prépondérante. En particulier pour des dopages au-delà de $5 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ nous avons noté que cette bande large vient recouvrir partiellement la bande d'absorption entre 2 et $3\ \mu\text{m}$, c'est ce que l'on observe pour l'échantillon A5 et qui produit ce décalage.

Pour estimer le dopage dans ces cas-là, nous avons procédé à une interpolation en recherchant une loi gaussienne qui décrit phénoménologiquement bien cette absorption⁵. Dans tous ces échantillons, le responsable de l'absorption est l'atome de chrome. Or nous connaissons sa section efficace d'absorption à $1,77\ \mu\text{m}$. On peut en déduire la forme de l'absorption dans l'infrarouge autour de cette longueur d'onde. Il s'agit d'une gaussienne centrée à $1,77\ \mu\text{m}$ et possédant une largeur à mi-hauteur fixe, dictée par la section d'absorption du chrome. Il est alors possible de réaliser une interpolation pour déduire la loi gaussienne depuis les mesures FTIR. Sur les graphiques 5.5 et 5.6, j'ai reporté en pointillés les gaussiennes correspondantes. On remarque ainsi un très bon accord pour les échantillons dont le dopage est inférieur à $2 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$. De plus, on peut déterminer avec ces mesures qu'avec notre appareil, il est difficile de mesurer un dopage supérieur à $5 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ sans recourir à cette méthode d'interpolation par une gaussienne.

Dans le cas des forts dopages un décalage est visible sur les spectres, il a été ajouté comme un terme constant dans l'estimation gaussienne, sur le domaine spectrale entre 2 et $3\ \mu\text{m}$. J'ai considéré l'influence de la bande d'absorption à $8,5\ \mu\text{m}$ comme constante. Encore une fois il ne s'agit que d'une méthode d'estimation du dopage : la présence de cette seconde bande d'absorption et la limite de sensibilité du FTIR sont des limites pour ma méthode de mesure du dopage.

Cette méthode a été utilisée par RABLAU et al. 1999 pour déterminer le coefficient d'absorption du Cr:ZnSe. C'est un paramètre important pour les applications lasers car comme on a pu le voir au chapitre précédent (voir 4.2.3) il existe une réabsorption dans le volume par les atomes de chrome, ce qui est à l'origine de pertes dans le cristal. Ces pertes sont à l'origine de limitations techniques pour les lasers. Ainsi sur la figure 5.7, qui correspond à ses simulations, il a représenté par une ligne horizontale la limite de 10% de perte par centimètre de cristal. On peut donc facilement voir que pour de hauts dopages, les pertes vont particulièrement limiter l'accordabilité du Cr:ZnSe en raison de cette réabsorption dans le volume.

Caractérisation électrique des échantillon

Les mesures électriques préliminaires ont montré une forte dispersion des courants circulant dans l'échantillon. Les électrodes déposées sont identiques à celles de la première série présentée dans le paragraphe 4.1.1 à la page 54, c'est-à-dire sous la forme de pistes de $100\ \mu\text{m}$ de

⁵RABLAU et al. 1999.

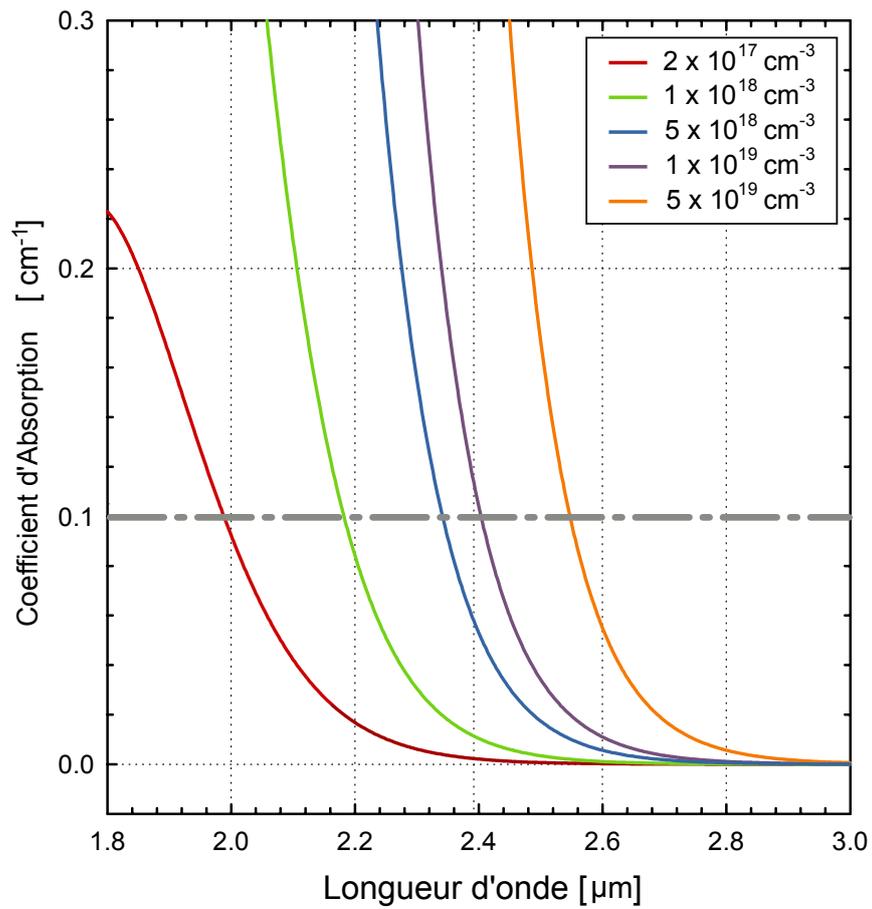


FIGURE 5.7 – Simulation du coefficient d'absorption du Cr:ZnSe en fonction de la concentration, d'après RABLAU 1999, la ligne horizontale correspond à un coefficient d'absorption entraînant une perte de 10% par centimètre parcouru.

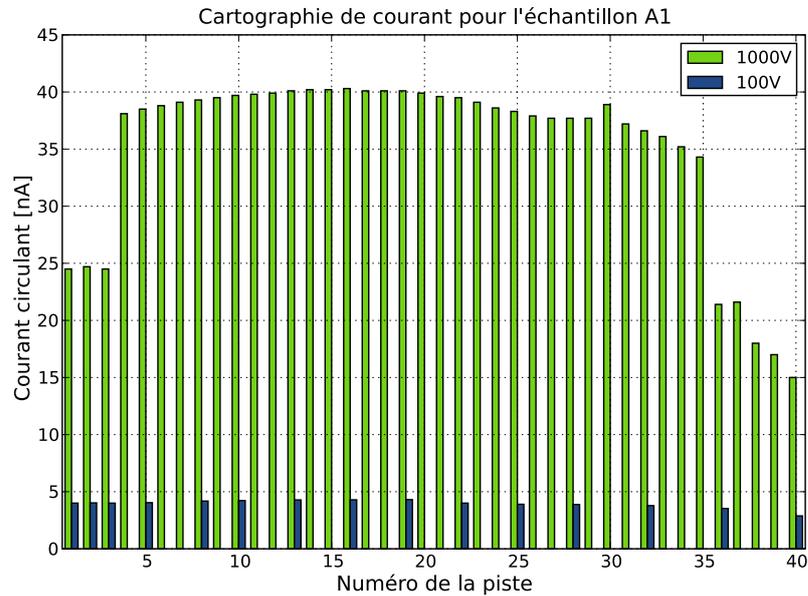


FIGURE 5.8 – Cartographie électrique de l'échantillon A1, en dehors des bords le courant circulant est uniforme, pour 100 V et 1000 V.

large pour 8 mm de long, réparties en deux groupes de vingt sur la surface de l'échantillon. Les deux histogrammes des figures 5.8 et 5.9 montrent la valeur courant circulant dans les échantillon pour une tension de 200 V pour chaque électrode en surface. Au-delà des valeurs de courants, ce qui est important ici est la grande différence des réponses électriques dans la surface de l'échantillon. Dans le cas de la série B, on voit ainsi des écarts de courants pour tous les échantillons, variant sur deux ordres de grandeurs.

Ces différences montrent la présence de zones de conduction importantes, et très localisées dans l'échantillon. Malheureusement la dimension de ces électrodes, $0,1 \times 8$ mm ne permet pas de localiser plus précisément ces zones. De plus l'électrode déposée sur la face arrière est continue sur toute la surface ce qui nous empêche de refaire des mesures de transmission pour observer au microscope ces phénomènes. Il faut pour mieux comprendre ce phénomène revenir à des échantillons sans électrodes.

Les macles dans Cr:ZnSe

L'observation au microscope, équipé d'un dispositif interférentiel de type NOMARSKI le rendant sensible aux variations de polarisation, permet de détecter les macles. Les macles sont un défaut dans l'empilement des plans atomiques d'un cristal. Dans le cas du ZnSe, dont la maille est de type cubique à face centrée, l'empilement se fait donc selon un pavage hexagonal par une alternance de couches d'un même motif cristalin, ici un atome de zinc et un atome de sélénium, comme le montre la figure 5.10.

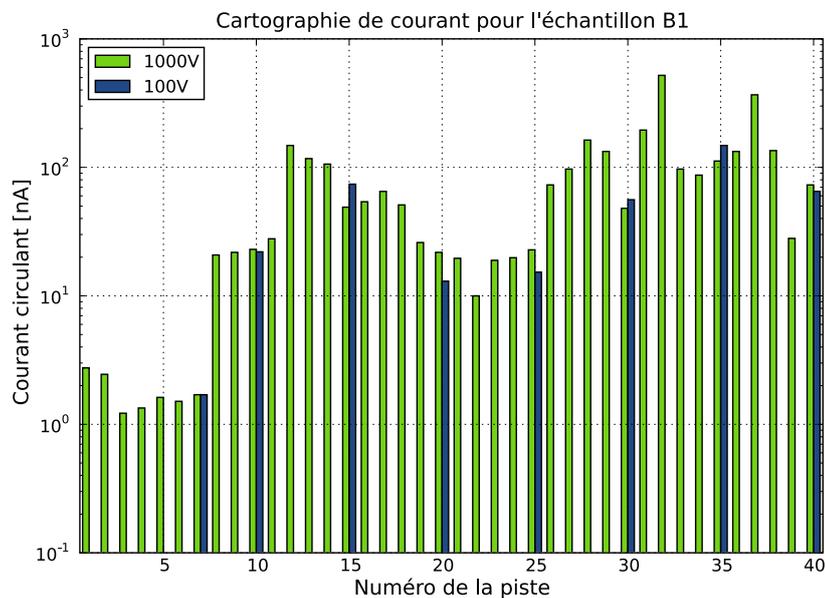


FIGURE 5.9 – Cartographie électrique de l'échantillon B1 en échelle logarithmique, ici, le courant n'est plus uniforme, il varie de deux ordres de grandeur en fonction de la position, les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les mesures de la figure 5.8

L'alternance est par exemple suivant le motif $AaBbCcAaBbCc\dots$ avec une majuscule pour les atomes de Zn et une minuscule pour les atomes de Se. Dans le cas des macles, on va avoir rupture dans la répétition de ce motif, par exemple $AaBbCc-Aa-CcBbAa\dots$. Il est probable que cette rupture de symétrie induit des contraintes dans le cristal, qui se traduisent par une faible biréfringence, c'est elle qui nous permet ainsi d'observer ces défauts au microscope en configuration NOMARSKI, comme le montre la figure 5.11.

Les macles dans ZnSe forment des plans perpendiculaires à l'une des quatre grandes diagonales du cube de la maille cristalline, par exemple le plan (111).

Dans le cas des échantillons de la série A et B, les faces principales sont orientées (110) c'est-à-dire que les macles forment un angle de 35° par rapport aux plans des électrodes. Ainsi les macles, défauts étendus, peuvent traverser l'échantillon dans sa profondeur et « connecter » les électrodes supérieures et inférieures en créant un chemin électrique de moindre résistance. Ce modèle permet d'expliquer la disparité observée dans les mesures électriques. Les échantillons de la série A ne présentaient à l'observation pas ou peu de macles, au contraire des échantillons de la série B.

Le contrôle, pendant la croissance, de ces macles est peu maîtrisé, il existe donc nécessairement des zones présentant ces défauts. Le CNRS/GEMAC, à partir de ses échantillons recristallisés (et donc monocristallins), sélectionne une région présentant le moins de macles possible pour y découper les plaques de ZnSe avant de les doper en chrome.

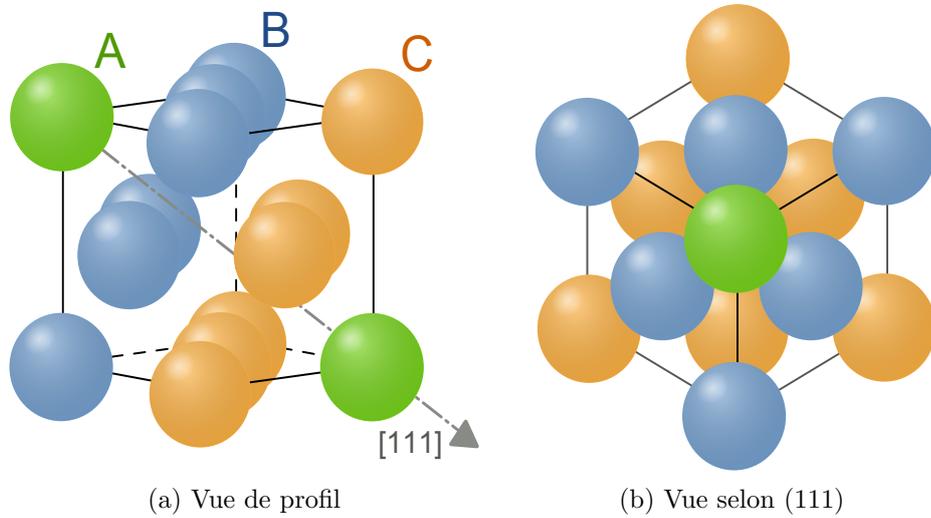


FIGURE 5.10 – Schéma d'un empilement cristallin du cubique face centrée (a) de profil et (b) selon l'axe [111]. On voit apparaître les plans A, B, C correspondant à trois pavages hexagonaux différents. Sur cette figure les sphères correspondent aux motifs élémentaires du cristal, aucunement à un type d'atomes, voir la figure 1.1 à la page 12 pour la maille cristalline complète du ZnSe.

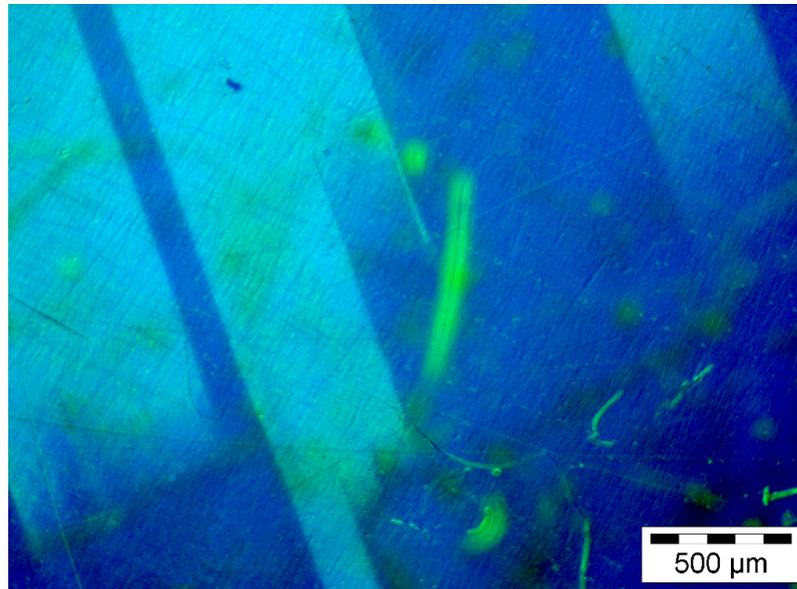


FIGURE 5.11 – Macles sur un échantillon de ZnSe, les bandes claires correspondent à des macles, la modification de la biréfringence par les contraintes permet de les rendre visible au microscope en configuration NOMARSKI. L'échantillon présentait également des rayures et des impuretés de surface qui apparaissent en jaunes sur l'image.

Pour éviter ce problème la solution que nous avons choisie est d'orienter les échantillons selon l'axe (111) soit selon l'axe perpendiculaire aux plans présentant le plus grand nombre de macles dans l'échantillon. Ainsi on fait en sorte d'éviter qu'une macle puisse connecter les électrodes supérieures ou inférieures. Bien évidemment, comme je l'ai dit, l'orientation des macles n'est pas uniquement sur l'axe (111) mais peut être aussi sur les trois autres grandes diagonales du cube de la maille élémentaire. Cependant, en réalisant des électrodes de petites dimensions, $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ à comparer aux $0,1 \times 8 \text{ mm}^2$ précédents, on peut minimiser les conséquences d'une ligne de fuite de courant via les macles à une petite partie des électrodes.

C'est ainsi que nous avons décidé de contourner le problème des macles, en l'absence de vrai moyen de contrôle de leur formation. De plus le choix d'une orientation (110) pour les échantillons initiaux n'avait pas été dicté par un besoin technologique ou scientifique, mais plutôt par une facilité pratique. Cependant, on peut, au sujet de l'orientation, remarquer que l'orientation (111) est moins « homogène » que l'orientation (110). En effet si on regarde l'empilement cristallin, sur une face (111), il y a deux possibilités : soit elle est constituée d'atomes de zinc, soit d'atomes de sélénium, au contraire des face (110) qui elles sont constituées d'un mélange des deux. Le polissage n'est pas une technique capable de définir la surface à une telle précision, on doit s'attendre donc à trouver des zones où l'atome en surface est le Zn et d'autres où il s'agit du Se. Sans entrer dans les détails complexes de la physique des interfaces, on voit ainsi que cela peut avoir des conséquences (mécaniques, chimiques) qu'il faut garder à l'esprit.

5.2.2 Échantillons commerciaux

Les développements technologiques, que je détaillerai au chapitre suivant, nécessitent une grande quantité d'échantillons, dopé et non-dopé. Le ZnSe n'est malheureusement, en tant que monocristal, pas aussi mature d'un point de vue industriel que d'autres matériaux comme le GaAs ou l'InP. Nous avons donc eu recours à des sources commerciales de Cr:ZnSe. Plusieurs sources en Cr:ZnSe existent, nous avons pu ainsi acheter des échantillons non dopés chez NEYCO (France) et WAFERWORLD (USA), et des échantillons dopés en chrome chez MOLTECH (Allemagne) et RC INTERNATIONAL (Russie).

Nous avons également acheté des échantillons non-dopés en chrome, à la fois pour servir d'échantillon de référence, de tests pour les procédés technologiques (dépôts métalliques, polissage selon diverses orientations cristallines, procédés de gravure) et pour tester nos moyens de dopage.

Mesures de dopage en chrome

Je vais me concentrer dans cette partie principalement sur les échantillons provenant du fournisseur MOLTECH, d'abord parce que je présenterai par la suite des dispositifs réalisés avec ces échantillons, mais aussi parce qu'ils vont permettre de mettre en évidence de nouveaux aspects du Cr:ZnSe.

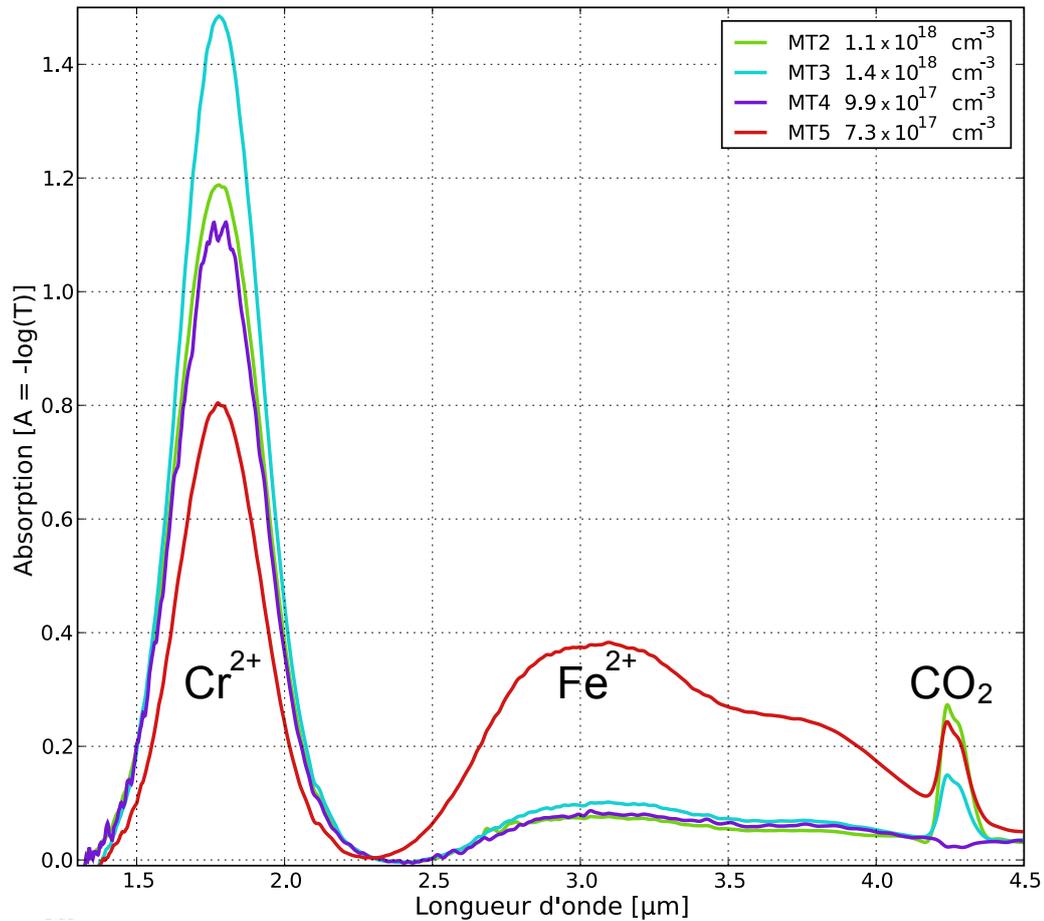


FIGURE 5.12 – Spectres d’absorption de différents cubes de Cr:ZnSe commandés chez le fournisseur MOLTECH et leur dopage respectif. Le cas de MT5 est intéressant car il présente une absorption entre 2 et 4 μm qui correspond à la bande d’absorption de Fe^{2+} dans ZnSe. Le pic d’absorption à 4,3 μm est le pic du CO_2 atmosphérique.

Ces échantillons se présentent sous la forme de cubes de $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ d’orientation déterminée, (110) ou (111), que l’on va découper et polir par la suite pour obtenir des échantillons de $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ orientés (111) comme nous l’avons vu. L’orientation cristalline, la découpe des cubes et le polissage ont été réalisés par le CNRS/GEMAC. Nous avons également acheté des échantillons directement selon ces spécifications.

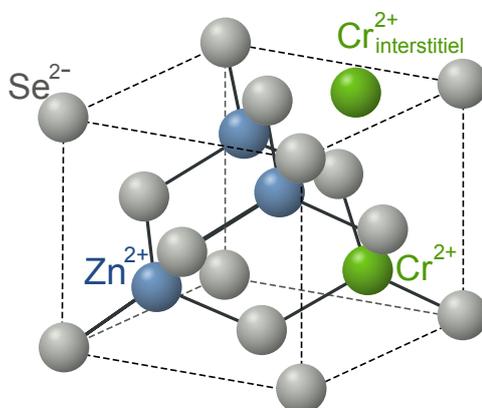
Lors de nos commandes, nous avons spécifié des dopages entre $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cependant, nos mesures d’absorption infrarouge présentent un écart important avec les valeurs attendues de dopage, comme le montre le tableau 5.1.

Positionnement du chrome dans la matrice cristalline

L’origine de cette différence entre le dopage recherché et le dopage mesuré n’est pas complètement éclaircie. Nos fournisseurs utilisent la méthode de mesures GDMS que j’ai présen-

Type	Nom	Mesure approx. (cm^{-3})	Spécification	Commentaire
cube	MT11-6	10^{18}	$8 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19}$	Second envoi pour correction
	MT21-5	10^{18}	$8 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19}$	
	MT3	10^{18}	$8 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19}$	
	MT4	10^{18}	$8 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19}$	
cube	MT5	7×10^{17}	10^{19}	co-dopage Fe^{2+} à $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 1 mm d'épaisseur
plaquette	MT6	1×10^{18}	10^{19}	
plaquettes 500 μm	MT71-4	10^{18}	10^{19}	trop dopé voir § 2.2.3 envoi pour correction
	MT81-4	10^{20}	10^{20}	
	MT91-4	4×10^{18}	10^{19}	

TABLE 5.1 – Comparaison entre les dopages mesurés et attendus

FIGURE 5.13 – Schéma de la maille cristalline de Cr:ZnSe, deux états du chrome sont présentés, la situation en substitution du Zn^{2+} et en interstitielle dans la maille cristalline

tée précédemment (voir § 5.1.2), qui est différente de nos mesures par absorption optique (voir § 5.1.1).

Dans notre cas, seuls les atomes de chrome qui sont optiquement actifs, sont mesurés. La figure 5.13 montre une maille cristalline de ZnSe où le chrome se trouve dans deux états :

- Dans la forme substitutionnelle, il est présent à la place du Zn^{2+} et il se trouve donc lui aussi sous la forme Cr^{2+} . Dans cette situation, il présente bien toutes les propriétés optiques que j'ai indiquées dans le chapitre 2. En particulier il présente donc bien une absorption à $1,77 \mu\text{m}$ que l'on mesure au FTIR.
- Dans la forme interstitielle, il est présent en excès dans la maille cristalline. Dans ce cas, il est de trop dans la maille et ne peut donc pas présenter les transitions optiques recherchées. Son état électronique est plus incertain, comme il est en excès dans la maille, il n'est pas nécessairement dans l'état Cr^{2+} , mais il peut être neutre ou ionisé, par exemple dans l'état Cr^+ où il représente un état donneur dans le semi-conducteur.

Nom	Mesure optique	Spectromètre de masse (fournisseur)	Mesure chimique	Methode de dopage
B3	$1,1 \times 10^{20}$	–	1×10^{20}	Diffusion
B1	$7,6 \times 10^{18}$	–	$8,5 \times 10^{18}$	Diffusion
MT14	9×10^{17}	1×10^{19}	7×10^{17}	Croissance
MT16	9×10^{17}	1×10^{19}	7×10^{17}	Croissance
MT73	1×10^{18}	1×10^{19}	7×10^{17}	Croissance
MT83	1×10^{20}	1×10^{20}	5×10^{19}	Croissance
MT93	3×10^{18}	1×10^{19}	2×10^{18}	Croissance

TABLE 5.2 – Comparaisons des mesures de concentration en chrome par trois méthodes, spectrométrie de masse chez nos fournisseur, absorption optique à l’ONERA et mesures chimique absolue au CNRS/SCA.

Des expériences récentes réalisées par l’équipe américaine de MIROV *et al.*, sur le co-dopage du Cr:ZnSe avec d’autres métaux de transitions illustrent ce constat. Lors d’un recuit dans une atmosphère de Zn les échantillons précédemment dopés au chrome voient leur absorption dans l’infrarouge disparaître.⁶ En revanche il est toujours possible d’exciter optiquement les atomes de chrome à 532 nm et une émission infrarouge a été mesurée et attribuée à la présence d’atomes Cr⁺ dans la maille cristalline.

Pour tenter d’éclaircir cette incertitude entre nos deux méthodes de mesure, nous avons fait réaliser par un troisième laboratoire des mesures de concentration chimique. Ainsi le Service Central d’Analyse du CNRS a mesuré les concentrations dans plusieurs séries d’échantillons, notamment la série B provenant du CNRS/GEMAC et la série MT1 provenant de chez MOLTECH. Le tableau 5.2 montre le résultat de ces mesures.

Ces mesures de dopage montrent une bonne concordance entre nos mesures optiques et les mesures indépendantes réalisées au CNRS/SCA. Nos discussions avec le fournisseur MOLTECH semblent avoir permis de faire un réétalonnage de leurs mesures de dopage. Ceci nous conforte dans nos mesures de dopage, bien qu’il reste à vérifier l’uniformité du dopage dans nos échantillons. L’accord entre les mesures optiques et les mesures chimiques indique donc que le chrome est présent majoritairement en position substitutionnelle dans la maille cristalline du ZnSe.

5.2.3 Du dopage et de son uniformité

Dopage d’échantillons monocristallins

J’ai pu évoquer précédemment que nous avons utilisé des échantillons commerciaux. Parmi eux, nous avons effectué des tentatives de dopage par diffusion à partir d’échantillons non-dopés monocristallins provenant de deux fournisseurs, NEYCO avec des échantillons orientés (110) et WAFERWORLD avec des échantillons orientés (100). Tous les deux étant des échantillons pour l’optique, les deux faces principales étaient polies.

⁶KIM *et al.* 2009.

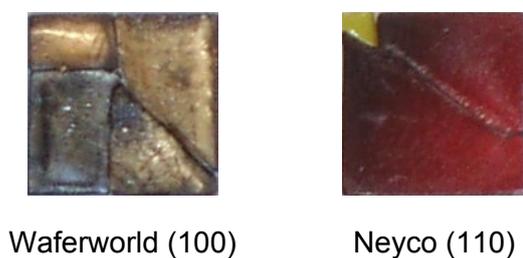


FIGURE 5.14 – État des échantillons NEYCO et WAFERWORLD après dopage. Dans les deux cas, un clivage accidentel a brisé les échantillons en morceaux ; le plus petit sur l'échantillon NEYCO n'a pas été dopé et sert ici de témoin de l'état avant dopage.

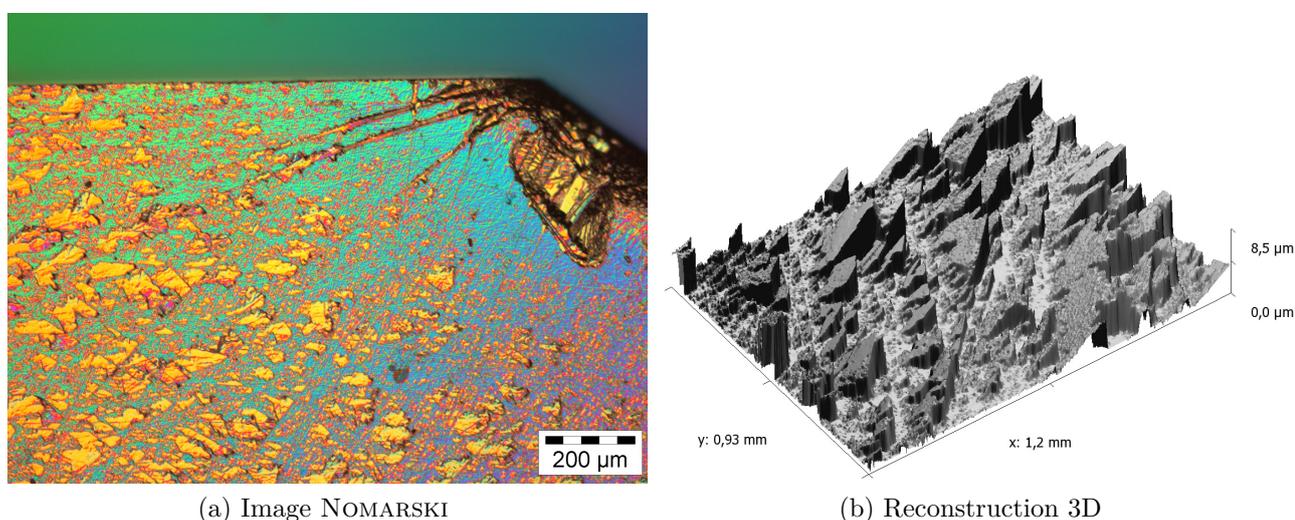


FIGURE 5.15 – État de la surface de l'échantillon NEYCO (110) après une expérience de diffusion du chrome, à 1000 °C pendant une semaine. On voit l'apparition de structures, présentant toute la même pente.

Nous avons réalisé en collaboration avec le CNRS/GEMAC le dopage de ces deux échantillons. Nous avons obtenu des résultats intéressants qui méritent d'être mentionnés ici. Le dopage par diffusion a été réalisé pendant une semaine à 1000 °C dans une ampoule sous atmosphère de CrSe pour servir de dopant et éviter l'exodiffusion du sélénium. Les résultats obtenus sont dans les deux cas très différents, comme l'illustre la photographie 5.14.

Dans le cas de l'échantillon NEYCO orienté (110) nous avons pu observer l'apparition d'une structuration en surface. La figure 5.15 présente une image au microscope NOMARSKI de la surface et une image 3D de la surface reconstruite à partir de mesures obtenues au profilomètre optique. Comme on peut le voir, il s'est formé en surface des structures que l'on peut qualifier de façon imagée de « montagnes » qui présentent toute la même inclinaison. Ces structures sont apparues lors du dopage et leur répartition n'est pas homogène sur toute la surface (voir la photographie 5.15a). Pour expliquer l'origine de ces structures, il

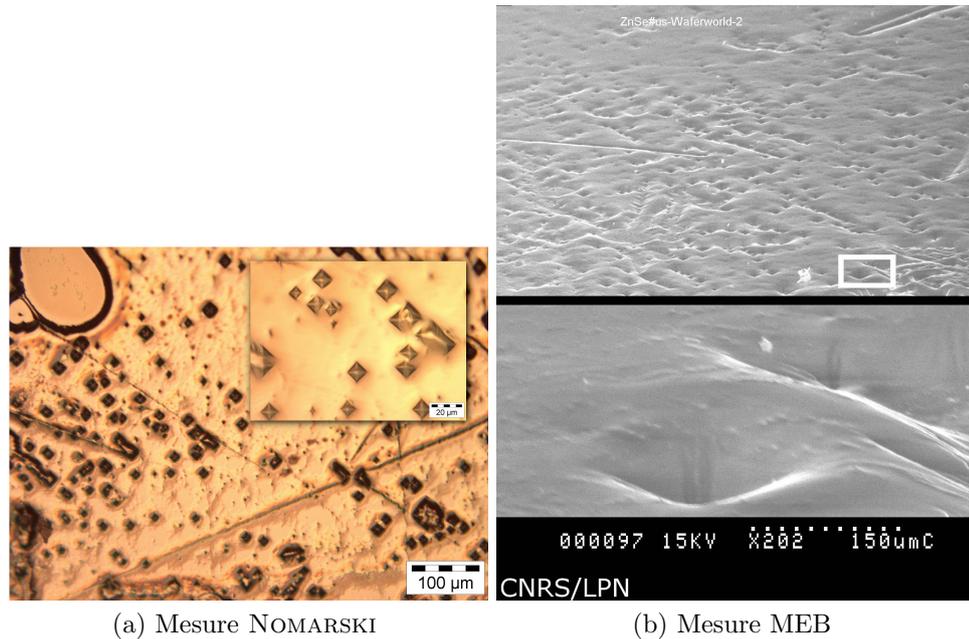


FIGURE 5.16 – État de la surface de l'échantillon WAFERWORLD (100) après une expérience de diffusion du chrome, à 1000 °C pendant une semaine. On observe l'apparition de trous de forme pyramidale, présentant tous la même orientation.

faut s'intéresser à ce qui peut se passer en surface lors du recuit par diffusion.

Les surfaces des cristaux commencent à fondre pour une température correspondant à 73% de la température de fusion du matériau proprement dit⁷. En considérant une température de fusion⁸ de 1793 K, on obtient une température de fusion de la surface de 1012 °C ce qui correspond à notre situation. On peut alors envisager une explication à ce phénomène, le fait que les faces planes de ces structures soient toutes orientées dans le même sens montrent qu'elles suivent une orientation cristalline. Dès lors, il est probable que l'échantillon ait présenté un défaut d'alignement, qui d'après nos mesures correspond à un écart de $1,8^\circ \pm 0,5^\circ$ avec l'orientation (110) annoncée.

A part ce défaut en surface, le dopage s'est bien réalisé dans l'échantillon. La coloration particulière due au chrome est bien présente, même si la rugosité en surface limite l'usage de notre mesure optique pour déterminer précisément sa valeur.

Ce n'a pas été le cas de l'échantillon WAFERWORLD qui lui n'a pas présenté de coloration. Sa surface présente également des accidents, mais d'un autre type. La figure 5.16 montre deux images, l'une provenant d'un microscope NOMARSKI et la seconde d'un microscope électronique à balayage. On observe ainsi l'apparition de structures, des trous de forme pyramidale à la surface de l'échantillon. Pour expliquer ce phénomène, on peut supposer que des défauts présents en surface ont pu, de par la fusion de la surface, produire un dégazage qui

⁷TARTAGLINO et al. 2005.

⁸LUO 2006.

a causé cette structuration. Tous les « trous » présentent le même alignement, ce qui indique que les pentes sont toutes orientées selon les mêmes plans cristallins. Malheureusement ces structures sont trop petites pour une analyse au profilomètre optique, comme j'ai pu le faire précédemment avec l'échantillon NEYCO.

Ces deux applications du dopage illustrent la difficulté de cette méthode. Simple en apparence, cette expérience de dopage de deux échantillons commerciaux monocristallins s'est révélée riche en enseignements. Concernant tout d'abord la fusion probable de la surface à cette température, qui contribue peut-être à la bonne diffusion des atomes de chrome dans le cristal. Mais elle nous a également montré les disparités que l'on peut obtenir avec différentes orientations cristallines.

Vérification de l'uniformité par spectrométrie de masse

Nous avons parlé en début de chapitre des mesures par SIMS. Bien que nous ne disposions pas de source de référence pour obtenir des données quantitatives sur le dopage en chrome dans ZnSe, nous avons cependant vérifié l'uniformité du dopage dans la profondeur de nos échantillons. En effet comme nous cherchons à assurer une conduction dans le volume de l'échantillon, *ie* sur une profondeur de 500 μm , il faut également s'assurer que le dopage dans le volume est bien uniforme.

Le SIMS est un très bon outil pour cela. En clivant des morceaux de Cr:ZnSe et en observant ces échantillons par la tranche il est possible de s'assurer, par des mesures SIMS en déplacement, de l'uniformité du dopage sur la profondeur de l'échantillon.

Comme on peut le voir sur la figure 5.17, les tracés sont très stables dès que l'on s'éloigne des bords. Ces bosses proches des bords de l'échantillon ne sont pas forcément signe d'une accumulation en surface du ZnSe : le faisceau d'ions se déplace depuis l'extérieur de l'échantillon pour le traverser dans sa largeur, ainsi, la gravure effectuée par le faisceau d'ions aux bords de l'échantillon n'est pas assurée d'être équivalente à celle à l'intérieur de l'échantillon. On remarque cependant la présence de dopant supplémentaire, comme le fer ou en petite quantité le magnésium. Ce dernier provient probablement du processus de polissage, il n'est en effet présent qu'autour de la surface de l'échantillon. Le dopage en fer est une contamination fréquente. Dans le cas de cet échantillon, en supposant une collection identique des ions Fe et Cr par le SIMS, la concentration en Fer correspond à 3% de celle du chrome. Il s'agit donc d'une approximation grossière, voir discutable, mais c'est la seule que l'on peut faire en l'absence de calibrage de la mesure.

5.3 Bilan et perspectives

Nous avons donc vu dans ce chapitre les méthodes de mesure du dopage. Pendant mon travail nous avons voulu utiliser diverses sources d'approvisionnement de Cr:ZnSe, ce qui nous a permis de voir apparaître des effets dus à la valeur du dopage et à l'orientation cristallogra-

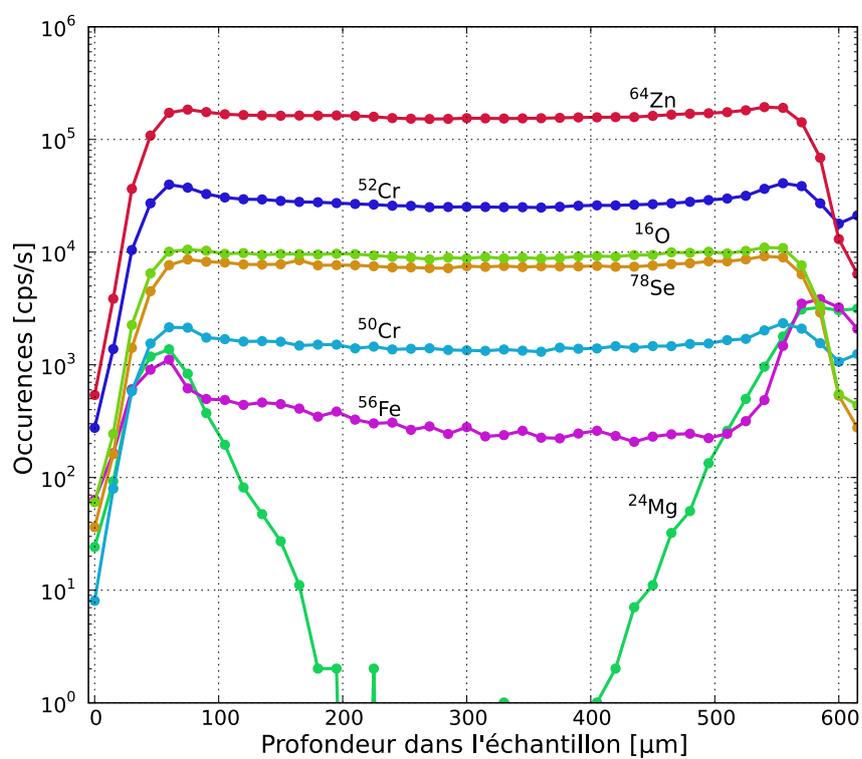


FIGURE 5.17 – Mesures SIMS dans la profondeur de l'échantillon B3, les courbes correspondent aux occurrences de divers isotopes présent dans l'échantillon.

phiques. Nous avons pu voir que le chrome est présent de façon uniforme dans l'échantillon à un niveau macroscopique il n'y a pas de variations de dopages dans la profondeur des échantillons. Pour les forts dopages (supérieurs à $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) la situation devient plus compliquée par l'apparition d'une bande d'absorption à $6,5 \mu\text{m}$, qui vient gêner nos mesures.

Malgré tout, la comparaison de nos mesures avec des mesures chimiques confirme nos résultats, et nous rassure également sur la bonne position du chrome en position substitutionnelle dans la maille cristalline. Dans l'autre cas, cela aurait pu avoir des conséquences sur la qualité de nos échantillons car le chrome aurait pu créer des niveaux dans le gap et former des centres non-radiatifs.

Enfin nous avons également été confrontés à des problèmes de macles dans nos échantillons. Cet élément est lui aussi difficilement maîtrisable, et il faut faire attention lors de la réalisation des échantillons à minimiser la possible influence de ces défauts cristallins sur la conductivité. Pour l'instant, nous n'avons pas résolu ce problème, nous l'avons contourné dans le cadre de mes expériences. Il faudrait là aussi poursuivre l'étude du ZnSe et du Cr:ZnSe pour pouvoir éventuellement maîtriser la formation de ces macles.

Chapitre

6

Fabrication des dispositifs et verrous technologiques

Sommaire

6.1	Méthode de fabrication des échantillons de Cr:ZnSe	89
6.1.1	Description des échantillons	89
6.1.2	Procédés de fabrication des électrodes	91
6.2	Amélioration des dispositifs	95
6.2.1	Diminution de la résistivité par co-dopage Aluminium	97
6.2.2	Mesures électriques impulsionnelles	102
6.3	Conclusion	105

INTÉRESSONS-NOUS à la fabrication des diodes à base de Cr:ZnSe, nous avons pu voir précédemment quelques exemples de réalisation de ces échantillons, je vais détailler dans ce chapitre les différentes techniques de fabrication que j'ai pu utiliser ainsi que nos tentatives pour améliorer ces échantillons. Ces développements ont été réalisés dans la salle blanche du CNRS/LPN.

6.1 Méthode de fabrication des échantillons de Cr:ZnSe

6.1.1 Description des échantillons

L'élément le plus important pour la réalisation des diodes est le cristal proprement dit. Nous avons décidé au début de mon travail d'une géométrie simple facilement réalisable par nos collaborateurs du CNRS/GEMAC ou disponible chez nos fournisseurs.

Tous les échantillons sont des plaquettes de ZnSe et Cr:ZnSe d'environ un centimètre carré et d'une épaisseur autour d'un demi millimètre. En dessous d'une telle épaisseur, l'échantillon est fragile et les nombreuses manipulations lors des procédés de fabrication de la diode (polissage, dépôts d'électrodes) augmentent le risque de clivage accidentel.

Au début, les faces principales étaient orientées selon le plan (110), puis nous avons privilégié le plan (111) comme nous l'avons vu précédemment (voir § 5.2.1 page 76) pour minimiser l'influence des macles dans l'assemblage cristallin.

Les échantillons sont polis sur les deux faces principales, pour permettre un bon dépôt des électrodes métalliques. D'un point de vue électrique, peu de défauts sous l'électrode

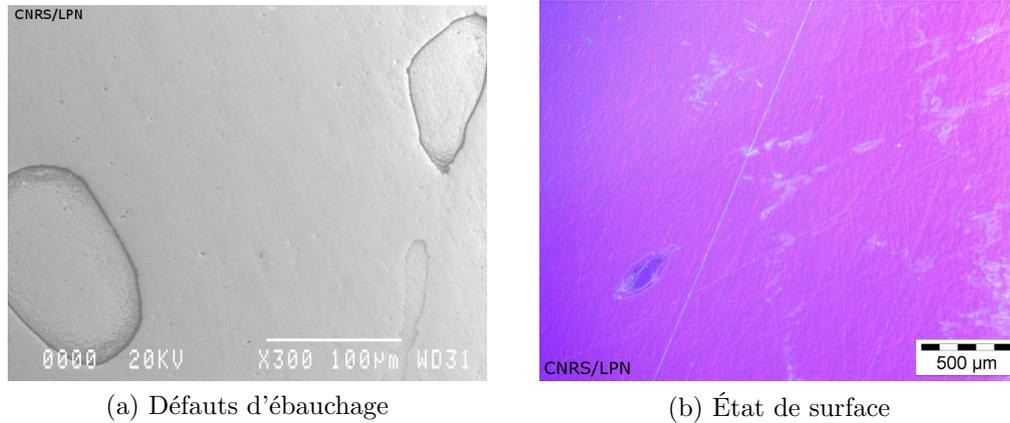


FIGURE 6.1 – Défauts de polissage des échantillons de Cr:ZnSe, en (a) l'ébauchage a été incomplet, laissant des zones inaccessibles pour les outils de polissage, en (b) le polissage chimique a laissé des traces sombres à la surface de l'échantillon (ici au microscope NOMARSKI) on peut également voir les rayures linéaires laissées par le polissage.

permet une bonne répartition du champ, et d'un point de vue optique, la surface sera moins diffusantes. Nous avons utilisé également des échantillons sous la forme de cube monocristallin, de dimension $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$. Ces derniers ont donc été découpés selon la bonne orientation et polis jusqu'à l'épaisseur voulue. Le ZnSe est un matériau « mou » au sens des polisseurs, c'est-à-dire au sens de la vitesse de polissage. Généralement, le polissage mécano-chimique est plus adapté mais ces actions mécaniques peuvent laisser des traces sur les échantillons. La figure 6.1a montre la surface d'un échantillon de ZnSe dont l'ébauchage, l'étape précédant le polissage et qui permet d'égaliser les plans de l'échantillon, n'a pas été complète. On voit ainsi des cratères qui n'ont pas été polis. Ces défauts importants sont un problème pour notre objectif, les dégâts sur la surface rendent difficile le dépôt des électrodes métalliques.

De plus même sans ces problèmes atypiques, le polissage laisse des traces, comme sur la figure 6.1b : on peut ainsi voir des rayures peu larges, inférieures au micromètre, mais présentes sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Ces rayures sont présentes globalement chez tous les fournisseurs que nous avons contactés et chez les différents polisseurs acceptant de travailler avec le ZnSe.

Ces défauts sont globalement d'une dimension inférieure à la longueur d'onde utilisée en infrarouge, pour les rayures il s'agit environ d'un défaut en $\lambda/10$. Leur influence est donc faible pour les applications purement optiques, mais peut être problématique pour des applications électro-optiques : qualité d'adhérence des métaux sur les faces du cristal, qualité du contact électrique, effet de pointe dû aux défauts, pour ne citer que les principaux.

6.1.2 Procédés de fabrication des électrodes

Après cette première description de l'état de surface des échantillons, intéressons nous à la méthode de fabrication des dispositifs. Pour simplifier, l'objectif est de déposer des électrodes métalliques à la surface du Cr:ZnSe. Comme nous avons pu le voir précédemment (voir § 4.1.1 page 54 et § 5.2.1 page 76), pour les contacts métalliques, on utilise un dépôt de 20 nm de chrome et de 200 à 300 nm d'or.

L'or a l'avantage d'être un très bon conducteur non oxydable et comme il est ductile, les pointes auront un bon contact en surface. Le chrome permet d'obtenir des contacts reproductibles, il sert ici de couche d'accroche. Je vais donc dans un premier temps décrire le procédé de fabrication des électrodes métalliques.

Dépôts métalliques : la méthode du « lift-off »

Ce développement a été directement inspiré des techniques utilisées couramment dans la salle blanche du CNRS/LPN. Le ZnSe est un semi-conducteur II–VI qui est plus fragile et friable que le Si, le GaAs ou l'InP. De plus le Zn est considéré comme un polluant car il diffuse très facilement dans la plupart des III–V pour lesquels il est un dopant.

Pour cette technique dite de *lift-off* en raison de sa dernière étape, on utilise une résine photosensible, qui sert de négatif au motif que l'on veut réaliser. La figure 6.2 présente les principales étapes du dépôt des électrodes métalliques.

La première étape consiste à enduire un substrat de résine photosensible. J'ai utilisé de la résine AZ5214E qui est très utilisée pour les développements technologiques. On utilise ensuite un masque portant le motif que l'on veut réaliser, j'ai réalisé deux séries d'échantillons selon deux masques différents illustrés sur la figure 6.3. La première génération est basée sur un masque à motifs de bandes ajourées de dimension $100 \times 8\,000 \mu\text{m}^2$. La seconde génération utilise un masque de vingt-cinq plots carrés de $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ espacés de $500 \mu\text{m}$. Lors de l'insolation, le rayonnement UV va permettre la fixation d'un composé photosensible sur la résine qui la rend alors soluble dans un solvant. Comme l'exposition est plus forte en surface qu'en profondeur le profil obtenu après développement n'est pas adapté. Il faut un surplomb de résine pour obtenir une bonne dissolution de la résine après la métallisation. Un étape supplémentaire est donc nécessaire, la résine AZ5214E est utilisable également en inversion car elle contient une seconde substance photosensible qui lorsqu'elle est chauffée rend le polymère insoluble dans le développeur.

Ainsi après l'étape 6.2b réalisée environ à mi-dose, on chauffe l'ensemble de l'échantillon à 180°C pendant une minute pour que les parties préalablement solubles soient durcies et donc insolubles dans le développeur. Enfin une deuxième étape d'insolation sans masque — dit de *flooding* — va rendre soluble les régions qui n'ont pas été insolées la première fois. En réalisant cette étape d'insolation le motif est inversé et le profil de la résine présente des surplombs.

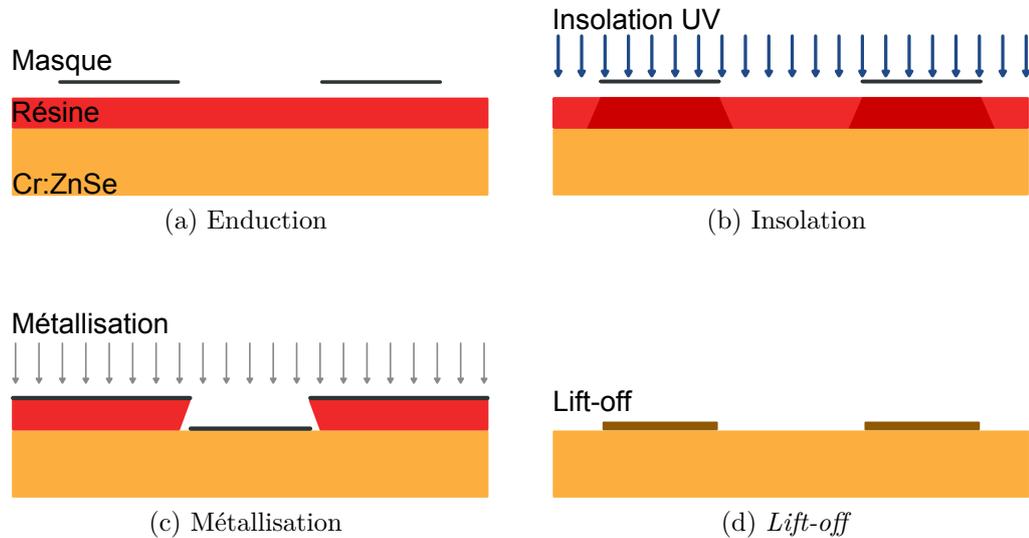


FIGURE 6.2 – Procédé de dépôt d'électrodes métalliques par la technique de *lift-off*. En (a) on commence par l'enduction du substrat de Cr:ZnSe par une résine photosensible. Le masque est positionné au-dessus de l'échantillon, il sert en (b) pour bloquer l'insolation par les UV. La résine est ensuite développée, réalisant le motif voulu, qui va permettre en (c) de réaliser la métallisation. Le métal se dépose verticalement et lors de l'étape (d), le *lift-off*, les bords rentrant de la résine permettent à l'acétone d'éliminer la résine, ne laissant que le métal déposé sur le substrat.

L'étape suivante consiste à déposer le métal (chrome puis or) sur l'ensemble de l'échantillon. La résine sert donc de masque et le motif désiré est déposé sur l'échantillon. Enfin, on place l'échantillon dans de l'acétone, qui va dissoudre entièrement la résine, libérant les zones protégées. Grâce au surplomb de résine, et à la technique de métallisation directive, le dépôt est discontinu au niveau des bords de motif, l'attaque de l'acétone permet alors d'éliminer complètement le métal déposé sur la résine, comme sur la figure 6.2.

La photographie 6.3b montre une électrode de chrome/or déposée sur l'échantillon MT14 de Cr:ZnSe et la photographie 6.3a correspond à l'électrode déposée sur les échantillons des premières séries A et B. Ces photographies représentent la face supérieure des échantillons, celle qui va être utilisée dans le montage expérimental pour appliquer la tension électrique au dispositif. Il faut bien sûr une électrode inférieure pour servir de contact de masse fermant le circuit. Dans le cas des premiers échantillons, comme sur la photographie 6.3a, cette électrode est une simple métallisation continue chrome/or sur l'ensemble de la face inférieure. Pour la seconde génération de dispositifs, le motif de la face inférieure est le même que celui de la face supérieure, des plots métalliques de $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$, l'échantillon sera découpé pour former des plaquettes de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ avec un marge de $250 \mu\text{m}$.

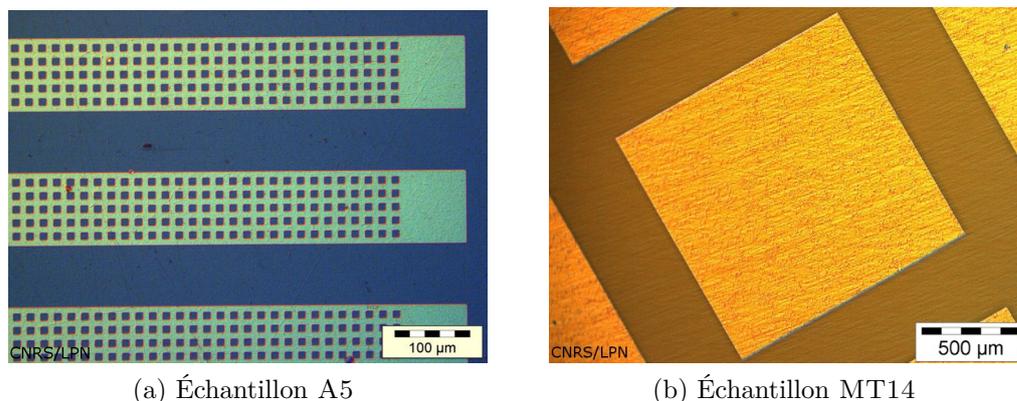


FIGURE 6.3 – Électrode de Cr/Au déposé sur des échantillon de Cr:ZnSe. Sur l'échantillon A5 il y a quarante pistes de 100 μm par 8 mm espacé de 100 μm . Sur l'échantillon MT14, il y a vingt-cinq électrodes de 1,5 \times 1,5 mm sur une surface de 1 cm².

Réalisation des dispositifs

La première génération de dispositifs a servi aux tests préliminaires : observation de l'émission, étude de la non-uniformité, diagnostic de l'effet des macles, *etc.* Elle a permis de dimensionner au mieux la seconde génération de dispositifs : cette fois, en raison des macles, nous avons choisi d'orienter la plaque selon la direction (111), et nous avons choisi de travailler avec de petits échantillons. Il faut donc découper la plaque en vingt-cinq dispositifs. Nous avons profité des propriétés cristallines du Cr:ZnSe. L'orientation de la face supérieure étant selon le plan (111), il existe des plans de clivage perpendiculaires à ce plan. Il y a donc une direction de découpe par clivage. Pour découper selon le plan cristallin (11-2) on utilise un scie dédiée à la découpe des semi-conducteurs. On dispose ainsi d'un grand nombre d'échantillons identifiés par leur position initiale sur l'échantillon, par exemple MT1225 pour le dispositif de la ligne 2, colonne 5, provenant de l'échantillon initial MT12.

L'intérêt principal du clivage est d'obtenir des plans cristallins propres d'excellente qualité optique. Comme j'ai pu le montrer au chapitre 4, la qualité de l'émission provenant d'une facette découpée — donc rugueuse — est mauvaise. En particulier il est impossible d'obtenir une image claire de l'origine de l'émission. Bien que nous utilisions des facettes clivées pour observer l'émission sur deux facettes, les deux facettes restantes ne peuvent être clivées aisément ou du moins pas perpendiculairement aux faces principales. Nous avons donc opté pour un découpage, de la même façon que pour la première série d'échantillons. Les images 6.4 montrent la découpe d'un échantillon ainsi qu'une photographie au microscope NOMARSKI d'une facette clivée. Le clivage n'est jamais parfait : on retrouve dans les coins des éclats dus au procédé mécanique de clivage, et on peut également observer ce que l'on pourrait appeler des rayures qui strient de façon parallèle la facette clivée. L'origine de ces défauts n'est pas claire et la quantité varie en fonction des échantillons comme on peut le voir sur la figure 6.4b.

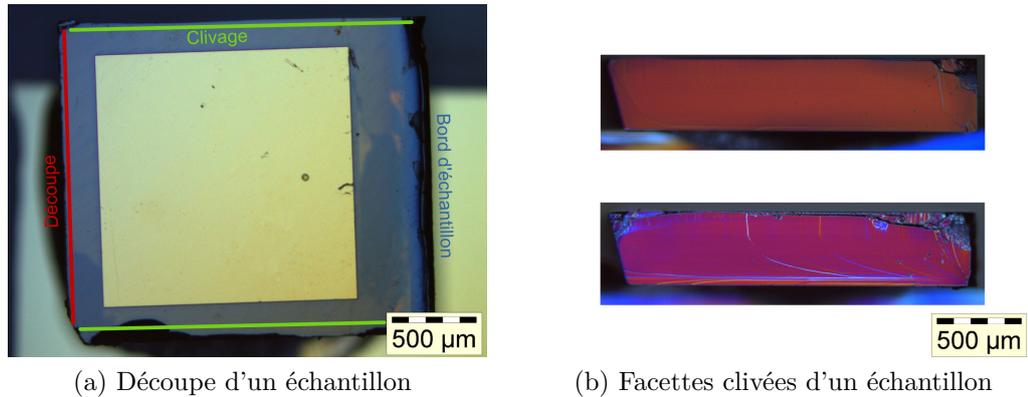


FIGURE 6.4 – Découpe d'un échantillon de dernière génération et photographie au microscope NOMARSKI de deux facettes clivées. Ces images montrent bien les stries apparues sur la facette, leur origine n'est pas déterminée.

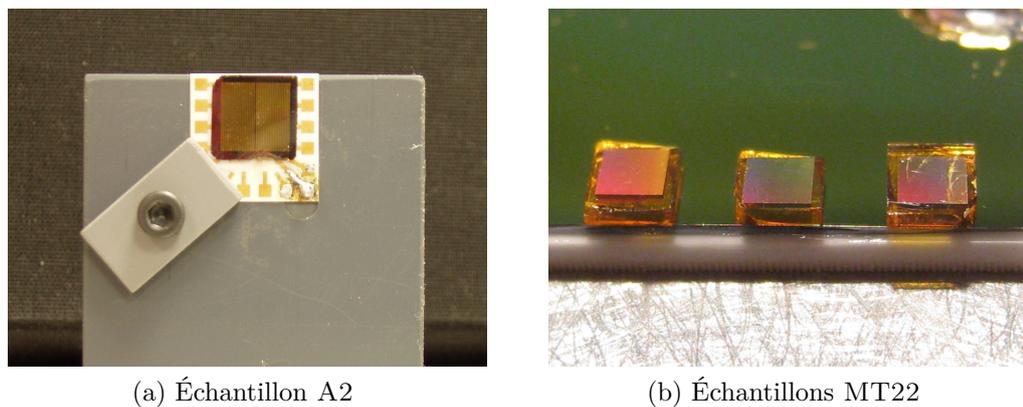


FIGURE 6.5 – Montage des dispositifs de Cr:ZnSe, les échantillons sont collés par une colle conductrice — colle epoxy contenant des particules d'argent.

Après la découpe, la dernière étape avant d'avoir des dispositifs fonctionnels est de disposer ces échantillons sur une plaque de céramique pour faciliter leur manipulation. Sur la première génération (voir la figure 6.5a), j'ai utilisé une céramique possédant des contacts métalliques, permettant ainsi de contacter la face inférieure de l'échantillon avec les pistes sur la plaque de céramique. Pour la seconde génération, avec la réalisation des petits dispositifs, j'ai utilisé une plaque de silicium recouvert d'une métallisation titane/or pour servir de masse (voir la figure 6.5b). Les photographies 6.5 présentent ces deux générations de dispositifs.

Ainsi, à l'issue de cette dernière étape de collage, les dispositifs sont prêts à être étudiés. Je n'ai pas totalement détaillé la forme des électrodes déposées, en réalité ce procédé est adaptable pour différentes formes et structures comme nous le verrons par la suite. A titre d'exemple, nous avons pu faire ainsi des structurations de $2\ \mu\text{m}$ sur les plots en chrome/or, ce qui a été suffisant pour mon travail de thèse. La seconde génération a ainsi connu une seconde

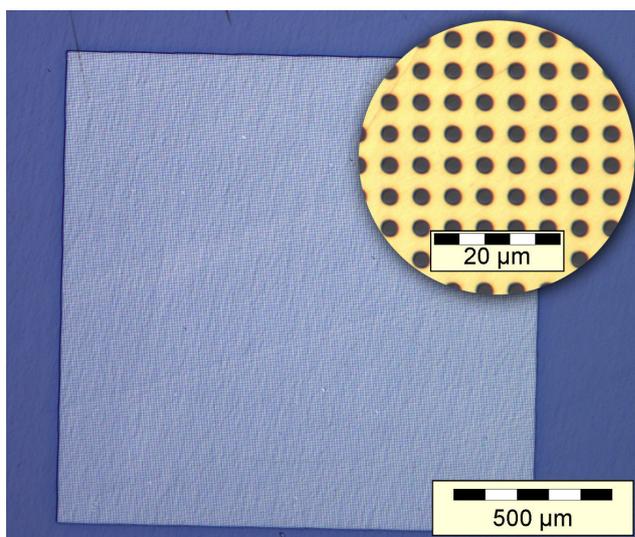


FIGURE 6.6 – Second type d'électrode pour les dispositifs de seconde génération, l'électrode supérieure est constituée d'une grille dont les trous font $3\ \mu\text{m}$ espacés de $5\ \mu\text{m}$ soit 30% de transmission

itération, nous avons fait évoluer le masque pour réaliser des ouvertures sur l'électrode supérieure. Comme nous le verrons par la suite ces ouvertures nous permettent d'avoir des électrodes semi-transparentes, tout en gardant la possibilité d'appliquer un champ électrique uniforme. La figure 6.6 montre le résultat sur un échantillon prêt à être découpé.

6.2 Amélioration des dispositifs

Nous avons pu voir avec les expériences préliminaires que les contacts électriques sont déterminants dans les expériences d'électroluminescence. De plus le ZnSe étant un semi-conducteur à grand gap, et comme le chrome est un défaut profond dans le gap, le Cr:ZnSe a tendance à se comporter comme un isolant, avec comme nous l'avons vu, une forte résistivité $\rho > 10^{10}\ \Omega\text{cm}$. La nature du contact doit aussi être prise en compte. La hauteur de la barrière SCHOTTKY entre le chrome et le ZnSe intervient dans l'injection des porteurs dans la structure.

Nous avons envisagé deux voies d'amélioration possibles. Nous l'avons vu l'émission infrarouge se produit pour des champs électriques élevés, pour obtenir de tels champs en raison de l'épaisseur de nos échantillons ($500\ \mu\text{m}$) nous sommes obligés d'appliquer des tensions élevées. La première idée qui vient à l'esprit est donc de diminuer cette épaisseur, mais dans la pratique il est difficile de manipuler des cristaux de ZnSe de faible épaisseur. Déjà pour nos échantillons de $500\ \mu\text{m}$, il se produit parfois des clivages accidentels.

La figure 6.7a illustre ces deux voies d'amélioration envisagées :

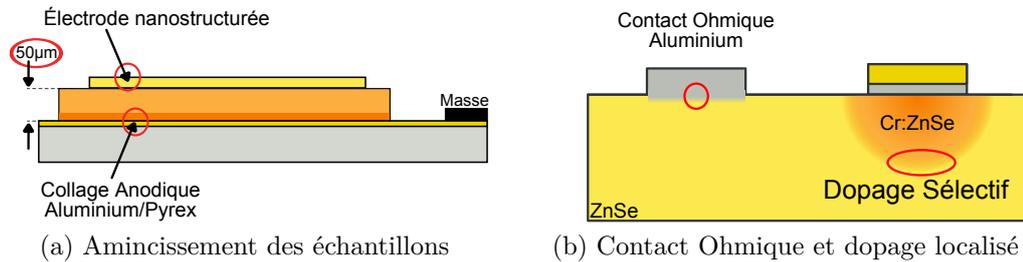


FIGURE 6.7 – Voies d’amélioration envisagées. Les cercles rouges indiquent les points durs à surmonter lors des développements technologiques.

- La figure 6.7a montre la solution de l’amincissement des échantillons par un polissage supplémentaire après avoir réalisé un collage anodique de l’échantillon sur le substrat. Il est également possible d’envisager une nanostructuration de l’électrode supérieure pour améliorer le couplage électro-optique.
- La figure 6.7b présente une configuration planaire plus simple en utilisant deux contacts électriques de nature différentes, ohmique et SCHOTTKY. Il est nécessaire de développer le contact ohmique et le dopage localisé en chrome du ZnSe par diffusion.

Malheureusement, l’amincissement des échantillons s’est révélé une entreprise difficile, à la fois au niveau du polissage, car il s’est révélé très coûteux en matériau et d’un point de vue technologique. Le problème rencontré n’est pas lié au collage anodique proprement dit, mais d’abord au problème d’adhésion du métal — dans notre cas l’aluminium — sur le ZnSe, un problème que nous avons également rencontré avec l’indium. Le collage anodique est une technique bien maîtrisée au CNRS/LPN mais elle n’a jamais été appliquée au Cr:ZnSe ce qui nécessite un temps de développement du procédé et surtout l’utilisation d’un grand nombre d’échantillons. De plus au vu des résultats réalisés par d’autres équipes nous avons privilégié la seconde voie comme nous le verrons par la suite (voir § 6.2.1).

Pour une tension donnée, proche du claquage, le courant circulant dans nos échantillons reste faible, de l’ordre de la centaine de nanoampères dans l’obscurité et quelques centaines de microampères avec une excitation optique dans le visible comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Pour augmenter ce courant, on est tenté de vouloir diminuer la résistivité du matériau et d’améliorer les contacts. La figure 6.7b illustre cette évolution. A partir d’un échantillon de ZnSe non-dopé, nous voulons créer deux types de contact, le premier de type ohmique dans la partie non-dopée en réalisant une diffusion d’aluminium, et le second de type SCHOTTKY dans une région dopée en chrome. Le dopage se ferait par une diffusion localisée du chrome.

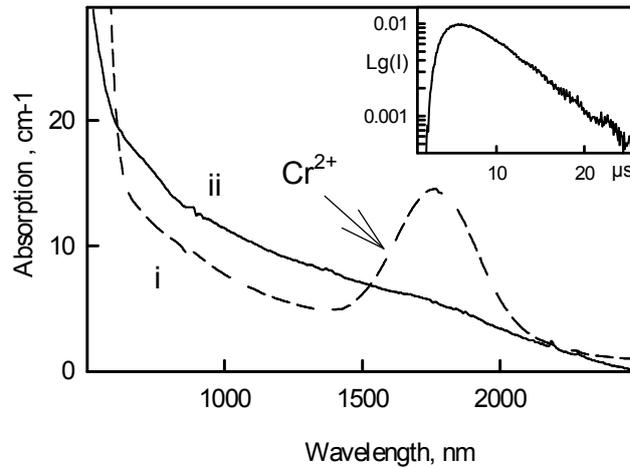


FIGURE 6.8 – Spectre d’absorption infrarouge d’échantillon de Cr:ZnSe (en pointillés) et Al:Cr:ZnSe (trait plein), d’après KIM et al. 2009. L’insert présente l’émission temporelle entre 2–3 μm après une excitation à 532 nm

6.2.1 Diminution de la résistivité par co-dopage Aluminium

Le fort caractère isolant du Cr:ZnSe est un problème pour nos expériences. L’injection de porteurs dans un isolant est difficile, ce qui nous pousse à travailler avec des hautes tensions. Différentes méthodes existent pour diminuer la résistivité du ZnSe. L’une d’entre elles, utilisée par FEDOROV *et al.*¹ consiste à réaliser un co-dopage des échantillons de Cr:ZnSe par de l’aluminium. La résistivité obtenue est d’environ 10^3 – $10^4 \Omega \text{ cm}$. Plus récemment, la même équipe a montré que le co-dopage à l’argent était une solution plus efficace pour diminuer jusqu’à $600 \Omega \text{ cm}^2$.

Ce co-dopage a été réalisé par diffusion du métal dopant (Al ou Ag) dans le cristal de Cr:ZnSe. Il faut noter qu’après co-dopage le pic d’absorption du chrome est réduit, voire disparaît du spectre (voir la figure 6.8).

Le mécanisme qui conduit à la disparition du pic avec le dopage Al ou Ag n’est pas clairement connu. L’hypothèse la plus probable, avancée par les auteurs, est que le co-dopant vient compenser l’état électronique du chrome qui se retrouve majoritairement dans l’état Cr^+ . Cette hypothèse est confirmée par l’absence de changement de la dynamique d’émission dans l’infrarouge à la suite d’une impulsion à 532 nm et qui montre que le chrome est toujours actif optiquement puisqu’il est possible de détecter l’émission infrarouge photoluminescente entre 2 et 3 μm attribuée à la transition $^5E \rightarrow ^5T_2$.

Dans notre cas, nous avons voulu réaliser un dopage localisé en aluminium sous l’électrode, pour obtenir un contact ohmique sur nos structures.

¹FEDOROV et al. 2007.

²KIM et al. 2009; MIROV et al. 2009.

Réalisation expérimentale du co-dopage aluminium

Nous avons décidé de partir d'un échantillon de ZnSe mono-cristallin que l'on va doper en aluminium par diffusion. La source d'aluminium est une couche métallique déposée sur la surface. La diffusion sera faite par recuit dans un four les échantillons de ZnSe sont enrobés dans de la silice déposée par pulvérisation plasma (sur une épaisseur de 1 μm) pour éviter une pollution éventuelle — rappelons que le zinc et le sélénium sont des polluants pour les III-V utilisé au CNRS/LPN. On ouvre alors cette couche protectrice de fenêtres alignées sur les plots d'aluminium pour pouvoir prendre les contacts électriques avec les pointes. Le procédé de fabrication peut donc se résumer ainsi :

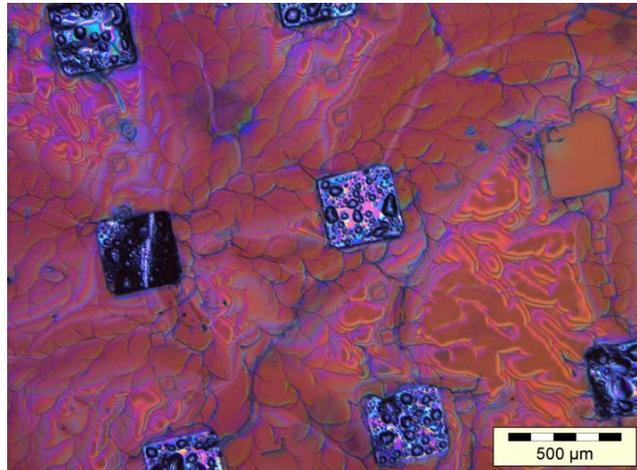
1. Dépôt de plots d'aluminium par un procédé de *lift-off* (voir § 6.1.2).
2. Dépôt par pulvérisation sur les deux faces principales d'une couche d'un micron de silice amorphe. Cette étape se réalise à 380 °C.
3. Ouverture de la silice au-dessus des plots d'aluminium pour la prise des contacts électriques. Pour cela on utilise un masque de résine et une gravure par plasma oxygène.
4. Recuits et mesures électriques pour évaluer la diffusion du chrome.

Ainsi la première étape est de réaliser un dépôt d'aluminium. À la différence du chrome, ce métal adhère moins facilement sur le ZnSe, du moins avec les méthodes de dépôt que j'ai pu mettre en œuvre au CNRS/LPN. Le dépôt se fait par évaporation d'une cible métallique sous un faisceau d'électrons. Au préalable, il est possible de réaliser une gravure légère de la surface par la projection d'ions, ce qui libère des liaisons chimiques à la surface de l'échantillon et permet une meilleure accroche du métal.

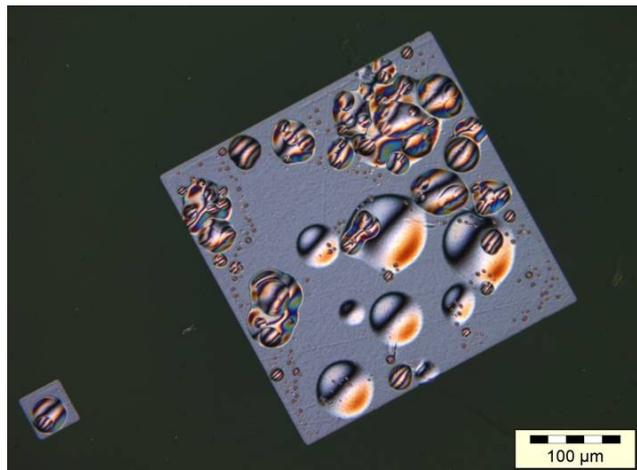
La qualité du dépôt dépend aussi de la propreté de la surface initiale, des particules et impuretés peuvent se déposer sur la surface. Au préalable de tout dépôt, un nettoyage de l'échantillon dans des solvants est réalisé dans un bain de trichloroéthane suivi d'un rinçage à l'acétone et finalement un rinçage à l'isopropanol. L'utilisation d'ultrasons permet d'éliminer les impuretés accrochées à la surface, mais les échantillons de ZnSe d'épaisseur 500 μm étant fragiles, il faut privilégier une puissance d'ultrason faible et une longue attente (une dizaine de minutes).

Cependant, malgré l'utilisation d'une gravure préalable et sur un échantillon propre, le dépôt d'aluminium présentait des problèmes d'adhérence. Les photographies 6.9 prises au microscope optique montrent l'état d'un dépôt aluminium après un recuit. Celui-ci peut se produire soit lors du dépôt de silice à 350 °C, soit lors des enductions de résine, car il faut faire évaporer les solvants qu'elle contient. Ainsi chaque enduction est suivie d'un recuit d'une minute à 180 °C sur plaques chauffantes ou une dizaine de minutes en étuve.

Ainsi à chacune de ces étapes de recuit, ce que l'on peut caractériser comme des bulles sont apparues sur les dépôts d'aluminium. Les observations ont montré que ces bulles se situaient à l'interface entre le cristal de ZnSe et l'aluminium.



(a) Couche de silice fracturée sur ZnSe



(b) Deux plots d'aluminium déposé sur du ZnSe

FIGURE 6.9 – Echecs des procédés de dépôts d'aluminium : (a) montre une couche de silice où des fissures sont apparues à la suite du dépôt de résine, on voit la disparition d'un plot indiquant un décollement complet de l'aluminium sur le ZnSe. (b) montre deux plots d'aluminium déposé sur du ZnSe. Lors des recuits succédant le dépôt, des cavités sont apparues à l'interface entre le ZnSe et le métal, probablement dues à un dégazage. Sur cette image il n'y a pas eut de dépôt de silice. L'observation a été réalisée au microscope NOMARSKI : les franges visibles sur l'image indiquent un relief.

Pour expliquer la formation de ces bulles, il est nécessaire de rappeler que ces échantillons sont polis par des méthodes mécano-chimiques. Il est fréquent que ces processus perturbent la surface des échantillons et déposent des composés, comme le bromure fréquemment utilisé pour la gravure. Pour expliquer ces « bulles », l'hypothèse la plus probable est que l'aluminium adhère effectivement moins bien que le chrome que l'on déposait précédemment. Lors des recuits successifs au dépôt, il se produit un dégazage des impuretés présentes dans l'échantillon. Pour remédier à ce problème, nous avons réalisé un recuit sous vide à 350 °C pendant une vingtaine de minutes. Ce recuit permet de faire diffuser les gaz résiduels présents proche de la surface de l'échantillon et l'extraction sous vide permet de les éliminer du cristal. Après ce traitement préalable le dépôt d'aluminium a pu effectivement tenir sur les échantillons, sans l'apparition de ces bulles, nous permettant de réaliser des mesures de conductivité sous pointes. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des électrodes en chrome, probablement car l'adhérence de ce métal est meilleur sur le ZnSe que l'aluminium.

Mesures de conductivité sous pointes

Les mesures ont été réalisées entre deux plots d'aluminium distants de 500 μm à l'aide d'un montage sous pointes. La mesure consiste à réaliser des courbes $I(V)$ après différents recuits des contacts en aluminium. Le recuit se réalise dans un four rapide AET sous une atmosphère inerte d'argon à une température variable pendant une durée de 5 s.

Le montage de mesure est constitué de sourcemètres KEITHLEY 236 qui vont permettre d'appliquer une différence de potentiel et de mesurer le courant circulant dans le ZnSe. On a pris garde d'éviter les courants de fuite hors du système en isolant le ZnSe de son support mécanique par une plaque de Téflon. Ainsi ce montage nous a permis de mesurer de faibles courants électriques. La figure 6.10 présente le montage expérimental et un exemple de courbes $I(V)$ obtenues par ces mesures.

Les mesures montrent un plateau à basse tension présentant une très forte résistivité, on peut noter que l'on ne mesure que quelques picoampères pour des tensions de plusieurs dizaines volts, soit $\rho > 10^{11} \Omega \text{ cm}$. Pour les tensions inférieures à 30 V, on mesure les courants de fuites dans notre montage et les courbes n'ont donc pas de significations. Par contre pour $V > 30 \text{ V}$, il n'y a pas de modifications de la pente et donc de la conductivité avec le recuit.

Le problème dans cette mesure provient de la configuration utilisée, comme dans la figure 6.10a, les contacts aluminium sont sur la même face de l'échantillon ce qui signifie que l'ensemble de la conduction se réalise en surface. Or notre échantillon n'est pas passivé, la surface présente de nombreux défauts qui vont servir de pièges. Enfin la grande résistivité du ZnSe ne nous permet pas de déterminer la qualité des contacts. Il est probable que le courant soit plus limité par la résistance importante entre les contacts que par la résistance des jonctions métal–semi-conducteur.

Enfin je n'ai pas décrit ici l'autre aspect de cette évolution de nos échantillons, le dopage localisé en chrome. La technique envisagée pour réaliser ce dopage est une technique par diffusion. Nous avons donc déposé un masque métallique de tungstène, qui va servir d'écran

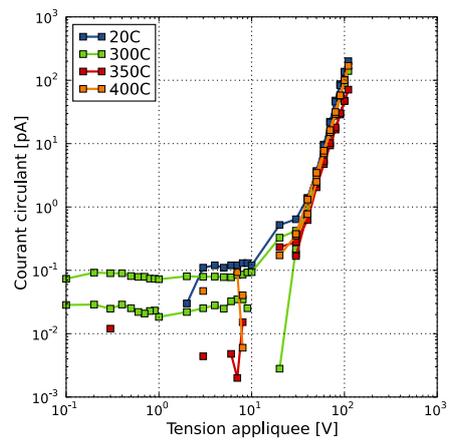
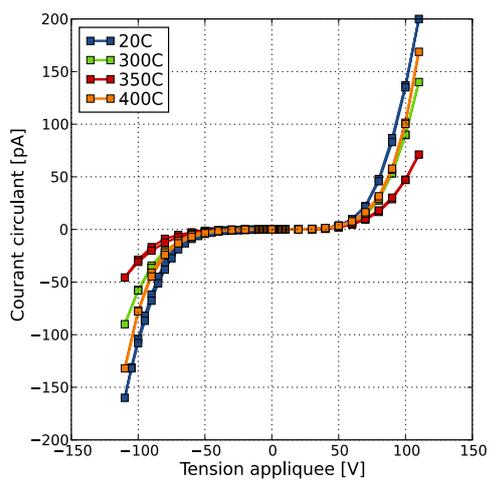
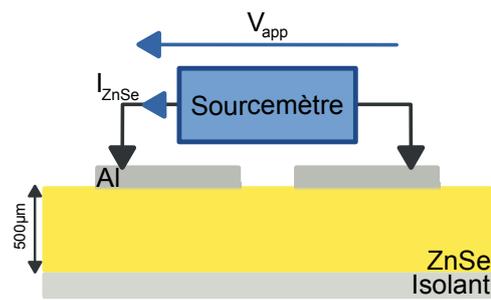


FIGURE 6.10 – Schéma de principe et mesures de conductivité de plots d'aluminium déposés sur un échantillon de ZnSe pour différentes températures de recuit. Les plots sont identifiés comme précédemment par leurs positions en ligne et en colonne.

bloquant la diffusion du chrome par la surface. La difficulté que nous avons rencontrée provient de la détermination du dopage réalisé, il est trop faible pour pouvoir être mesuré par nos méthodes d'absorption optique, et nous n'avons pas pu réaliser ces mesures par des méthodes de spectrométrie en l'absence de calibrage par implantation du chrome dans ZnSe, (voir § 5.1.2 page 66).

En raison des contraintes de temps, ce travail n'a pu aboutir totalement : nous n'avons donc pas réalisé de contacts ohmiques sur ZnSe. Cependant, nous avons, en réalisant les dépôts d'aluminium, découvert les problèmes de dégazage dans ZnSe. Depuis, chaque échantillon subit, avant toute manipulation, un recuit sous vide pour le débarrasser des résidus de polissage. Bien que ces défauts n'aient pas modifié le comportement des contacts chrome/or, cette étape permet de s'affranchir de la présence probable de défauts proches de la surface du ZnSe, défauts qui peuvent perturber voire modifier le transport électronique dans le matériau. Ainsi j'espère que ces développements technologiques ont permis de purifier quelques peu nos échantillons.

De même, les tentatives de dopage localisé n'ont pas porté leurs fruits et manquant de moyen de dopage nous n'avons pas poursuivi dans cette voie. Le dopage localisé présente un défi lors de la mesure quantitative du chrome introduit ; les mesures optiques ne peuvent mesurer le dopage sur de faibles volumes nous sommes limités par la précision de nos spectromètres à transformée de FOURIER. Ce n'est pas tant un constat d'échecs que le constat que j'ai manqué de temps durant ma thèse pour approfondir cette voie qui me paraît prometteuse pour l'avenir.

6.2.2 Mesures électriques impulsionnelles

Un des problèmes que j'ai pu rencontrer lors des expériences préliminaires concerne la fatigue des matériaux, comme je l'ai rappelé dans le chapitre 4. Le mécanisme précis est inconnu, mais j'ai pu constater que hormis le claquage diélectrique qui endommage définitivement le dispositif, au fur et à mesure des expériences l'intensité lumineuse émise par l'échantillon, et mesurée par la caméra infrarouge, ne cesse de diminuer. Pour rappel, ces expériences se font en appliquant une tension continue comprise entre 800 et 1000 V. Un premier objectif expérimental était de résoudre ce problème, comme nous allons le voir dans la partie suivante, en utilisant un montage impulsionnel.

Réalisation d'un montage sous pointe haute tension pulsée

L'intérêt d'utiliser un montage impulsionnel est de permettre d'appliquer la tension pendant un court instant et de laisser l'échantillon au repos pendant le reste de la période. En utilisant des cycles de travail faibles, de l'ordre de 10%, cela permet d'éviter une fatigue de l'échantillon trop rapide.

Le montage utilisé est très similaire à celui des expériences préliminaires. Pour des raisons pratiques, on utilise comme précédemment des pointes pour apporter le contact sur les

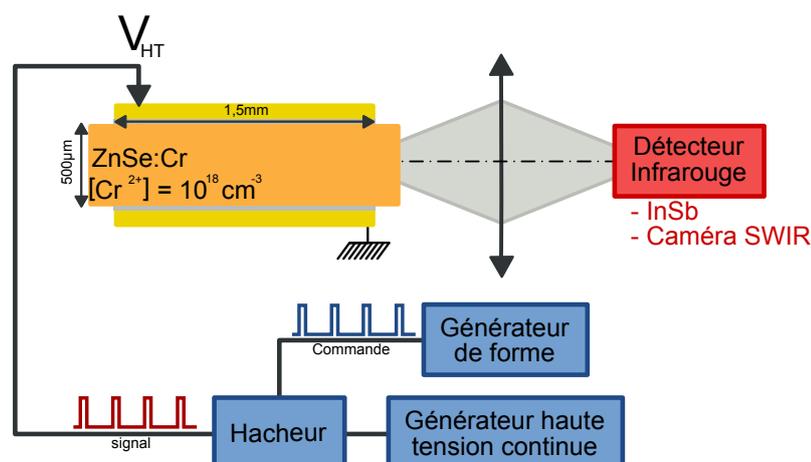


FIGURE 6.11 – Montage expérimental d'électroluminescence, utilisant un générateur de haute tension pulsée.

électrodes. La grosse différence réside dans le montage électrique, le générateur de haute tension est placé en amont d'un hacheur haute tension qui est commandé par un générateur basse fréquence. Le hacheur BEHLKE HTS31 est capable de copier le signal de commande et transforme le signal de haute tension continue en un signal impulsif. Les durées typiques des impulsions utilisées pendant mes expériences sont de quelques millisecondes répétées à une cadence de quelques dizaines de hertz. En utilisant une caméra infrarouge pour mesurer l'émission des échantillons il est nécessaire d'utiliser des impulsions de haute tension d'une durée similaire au temps d'intégration de la caméra. Celle-ci fonctionnant à des fréquences comprises entre 25 et 100 Hz, elle détermine la gamme des fréquences utilisables. De plus il faut prendre garde aux capacités présentes dans le circuit en particulier lorsque le hacheur se coupe, à la fois pour des raisons de sécurité mais également pour le bon fonctionnement du montage. Le schéma 6.11 présente de façon simplifiée le montage utilisé pour ces expériences dont je vais exposer les résultats.

Mesures optiques préliminaires

Je vais me concentrer sur les résultats optiques de ces expériences. Les résultats de nature électrique seront exposés un peu plus tard dans la suite de mon manuscrit (voir le paragraphe 9.3.2 à la page 148). Dans ce montage, j'ai utilisé la caméra JADE SWIR de CEDIP qui permet de mesurer l'émission infrarouge entre 1 et $2,7\mu\text{m}$.

Malgré tout, dans les conditions décrites précédemment, je n'ai pas pu observer d'émission infrarouge. Les courants circulant dans les échantillons étaient d'un ordre de grandeur inférieur à ceux observés lors des expériences (voir § 4.2.1 page 56). Pour pallier ce problème, nous avons cherché à utiliser les propriétés de semi-conducteur du ZnSe. En se souvenant que le gap du ZnSe est dans le visible, on peut utiliser une source lumineuse, par exemple une diode GaN émettant à 505 nm et avec une largeur à mi-hauteur de 25 nm, pour exciter le matériau. On observe alors une émission photoluminescente provenant du chrome présent

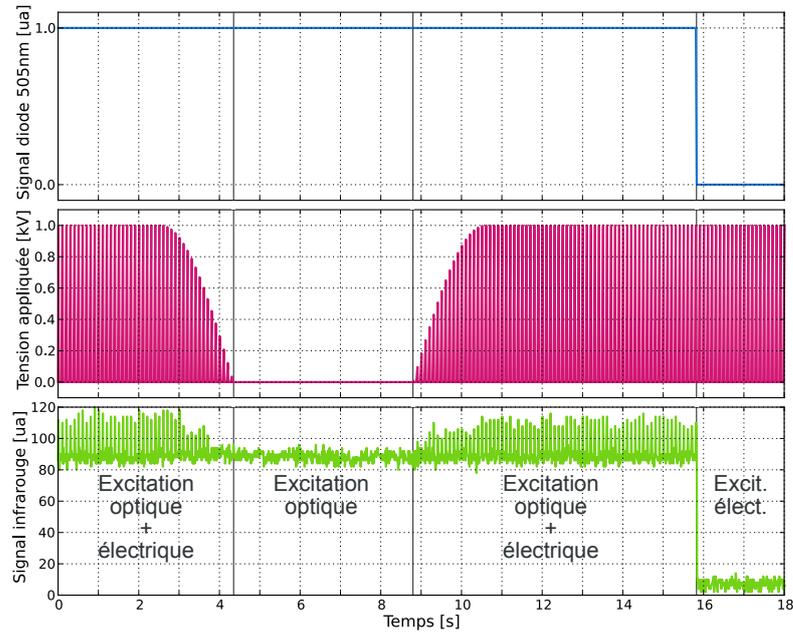


FIGURE 6.12 – Émission infrarouge (en bas) lors d’une excitation optique à 505nm (en haut) et une excitation électrique de l’échantillon MT1220 (courbe du milieu). Le premier graphe indique la période où la diode est allumée. Le second montre la tension impulsionnelle appliquée qui est modulée au cours de l’expérience. Le troisième graphe indique l’émission infrarouge mesurée sur la caméra, on observe ainsi des pics d’émission quand les excitations optique et électrique sont présentes ensemble.

dans le matériau. Cette longueur d’onde vient exciter le chrome dans la bande d’absorption attribuée au chrome et qui correspond aux processus de photo-excitation que nous avons vus précédemment (voir le paragraphe 2.3.3 à la page 36). En ajoutant à cette excitation optique, une excitation électrique haute tension, on peut observer une émission infrarouge supplémentaire, comme le décrit la figure 6.12.

En jouant sur la fréquence d’excitation et la fréquence d’acquisition de la caméra, il est alors possible d’obtenir au sein d’un même film des images sous excitation lumineuse seule et des images sous excitations simultanées optique et électrique. La figure 6.13 représente un tel résultat, avec en plus une soustraction réalisée sur ces images permettant de voir l’émission lumineuse résultant de l’excitation électrique seule. Le résultat de cette soustraction est un signal supplémentaire, d’« électro-photo-luminescence » infrarouge.

Ainsi comme nous pouvons le voir le contexte pour obtenir une émission infrarouge est quelque peu modifié par rapport à nos expériences préliminaires. Pour détailler le mécanisme à l’œuvre ici il est nécessaire de comprendre plus précisément les mécanismes à la fois d’excitation optique et ceux entraînant l’émission exaltée par le champ électrique. Ce sera le principal objectif de la partie suivante où je détaillerai l’expérience d’électro-photo-luminescence.

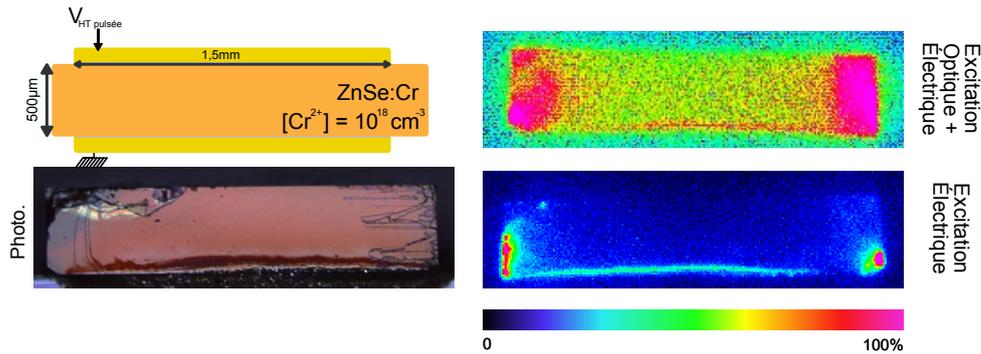


FIGURE 6.13 – Émission infrarouge sous excitation optique à 505nm et électrique, les différentes images correspondent à différents instants sur un film enregistré par la caméra SWIR. La photographie au microscope a été prise après un claquage diélectrique qui a entraîné la marque sombre sur l'échantillon.

6.3 Conclusion

Dans cette partie, j'ai pu montrer nos tentatives pour apprivoiser, à la fois au niveau technologique et expérimental, le Cr:ZnSe. Lors des expériences préliminaires (voir § 4.2.1 page 56), nous avons pu obtenir un premier résultat fondamental, qui d'ailleurs a été le point de départ de ma thèse, l'émission infrarouge du Cr:ZnSe lors de l'excitation électrique de l'échantillon. Cette luminescence est attribuable de façon sûre à l'émission du chrome grâce à la mesure de son spectre d'émission. Mais la reproduction de ces expériences a soulevé quelques difficultés, comme l'apparente inhomogénéité de la conduction du ZnSe en raison des macles cristallines, ou la fatigue du matériau lors des expériences.

J'ai pu également montrer que le dopage en chrome du ZnSe n'est pas aussi simple qu'il y paraît. Le dopage est certes uniforme dans la profondeur de l'échantillon, mais il subsiste des difficultés pour obtenir des niveaux de dopage avoisinant 10^{19} cm^{-3} . Malheureusement, le dopage et la croissance du Cr:ZnSe sont des procédés longs à développer et il ne m'a pas été possible de m'y intéresser plus profondément. Il est cependant certain qu'il s'agit d'un passage obligé pour la suite de notre projet, pour atteindre une émission lumineuse infrarouge par pompage électrique, la qualité du matériau et un parfait contrôle du dopage seront nécessaires.

Nous avons également vu le procédé de fabrication et au travers des étapes de préparation, comment nous avons essayé de contourner les difficultés rencontrées lors des premières expériences. Ainsi l'évolution de la conception des échantillons, passant d'un dispositif d'un centimètre carré à une taille plus réduite a permis de s'affranchir à la fois des problèmes de claquage diélectrique, mais également de diminuer l'influence des macles. Concernant ces dernières, l'utilisation d'une orientation (111) permet également de s'affranchir de leur influence comme nous avons pu le voir. On produit à partir d'une plaquette de ZnSe environ quinze échantillons exploitables, ce qui permet d'avoir une marge de manoeuvre expérimentale confortable.

Enfin, au travers de l'expérience d'émission infrarouge sous haute tension pulsée, il devient possible de s'affranchir de la fatigue des échantillons observée avec la première série d'expérience. J'ai également pu introduire le concept d'ensemencement optique, que nous allons détailler plus précisément dans la partie suivante. Je m'efforcerai d'y décrire de façon plus complète les mesures de transport électrique qui permettent de tirer des informations importantes du Cr:ZnSe.

Troisième partie

Partie III

Chapitre 7

L'ensemencement optique : Mécanisme d'excitation du chrome

Sommaire

7.1	L'ensemencement optique : description des mécanismes	109
7.1.1	Excitation aux hautes énergies : $h\nu > E_{\text{gap}}$	109
7.1.2	Excitation sous le gap : $h\nu < E_{\text{gap}}$	110
7.2	Étude de la photo-conductivité spectrale du Cr:ZnSe	112
7.2.1	Montage expérimental	112
7.2.2	Commentaires préliminaires	113
7.2.3	Premiers résultats sur les échantillons de première génération . . .	115
7.2.4	Résultats sur les échantillons de seconde génération	118
7.3	Conclusion	120

POUR COMMENCER cette partie sur le transport électronique dans Cr:ZnSe et l'émission infrarouge consécutive, je vais détailler la technique de l'ensemencement optique. Comme nous allons le voir, par l'utilisation d'une excitation optique il est possible d'ensemencer des porteurs dans la structure facilitant ainsi l'injection des charges dans le ZnSe.

Pour affiner notre compréhension de ce mécanisme, je vous présenterai mes résultats de mesures de photo-conductivité spectrale, qui mettent en évidence l'apport de l'excitation optique au transport électrique.

7.1 L'ensemencement optique : description des mécanismes

L'objectif, nous l'avons rappelé en introduction, est d'introduire des charges dans la structure. Ces charges, des électrons et des trous, sont générées optiquement dans le semi-conducteur dont le gap des bandes d'énergies est de 2,69 eV soit une longueur d'onde de coupure $\lambda_c = 460$ nm. Nous allons distinguer deux cas, selon que l'énergie d'excitation dépasse ce seuil ou non.

7.1.1 Excitation aux hautes énergies : $h\nu > E_{\text{gap}}$

Je l'ai évoqué lors de la première partie de ce manuscrit (voir § 2.1.2 page 23), lors d'une excitation à une énergie supérieure au gap, l'ensemble de la lumière est très rapidement absorbée au sein du semi-conducteur, typiquement sur les premiers micromètres de profon-

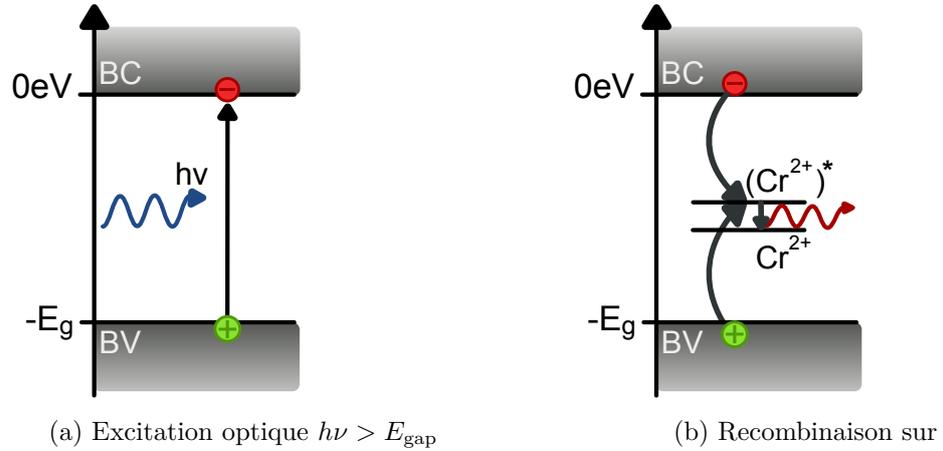


FIGURE 7.1 – Mécanisme d'excitation et recombinaison pour une énergie d'excitation supérieure au gap semi-conducteur

deur. Cette absorption est très efficace et elle génère une paire électron-trou : un électron est promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant un état vide (un trou) dans cette dernière. La figure 7.1a illustre ce mécanisme, résumé par la réaction suivante :



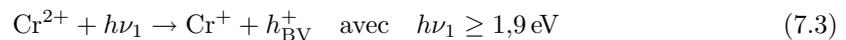
Cette réaction produit donc une paire électron-trou dans les bandes de conduction et de valence du Cr:ZnSe. Ces charges vont pouvoir soit être utilisées pour contribuer à un courant si on applique un champ électrique, ou elles vont se recombiner et comme nous l'avons déjà vu (voir § 2.1.2 page 23) elles peuvent exciter un atome de chrome qui émettra un rayonnement infrarouge, mécanisme illustré sur la figure 7.1b et par la réaction suivante :



7.1.2 Excitation sous le gap : $h\nu < E_{\text{gap}}$

Dans un semi-conducteur intrinsèque, il n'y a pas d'absorption pour des énergies en dessous du gap. Ce n'est plus le cas pour le Cr:ZnSe, et les semi-conducteurs extrinsèques en général, les impuretés et les défauts induisent des absorptions à des énergies inférieures à l'énergie de gap.

Dans le cas qui nous intéresse, le Cr:ZnSe, il existe une bande d'absorption du chrome pour des énergies supérieures à 1,9 eV, nous l'avons déjà décrit dans le paragraphe 2.3.3 à la page 36. Rappelons rapidement les réactions mises en jeu :



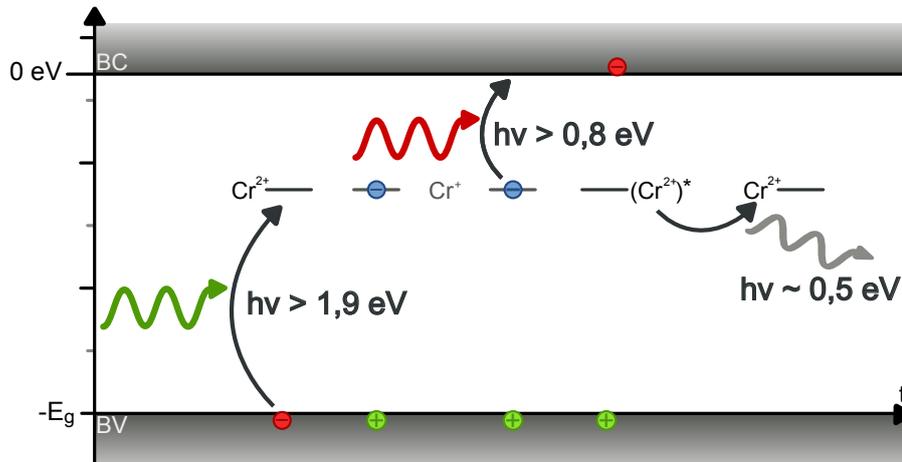
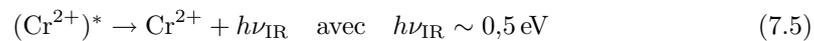


FIGURE 7.2 – Mécanismes de photo-excitation du chrome dans ZnSe, le cas des défauts profonds

Ainsi le chrome présente des mécanismes de photo-excitation qui vont permettre la création de paires électron-trou h_{BV}^+ et e_{BC}^- dans les bandes de conduction et de valence ; ces mécanismes sont présentés dans la figure 7.2. On peut voir ces deux réactions 7.3 et 7.4 comme un mécanisme qui utilise le chrome comme un marchepied permettant le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Les deux photons utilisés par ces réactions sont tous les deux d'une énergie inférieure au gap du semi-conducteur et ils n'auraient donc pas pu exciter des porteurs, sans aide de l'ion chrome Cr^{2+} .

Comme nous venons de le voir, chacun de ces mécanismes d'excitation possède une signature spectrale. Ils ne peuvent se produire que pour certaines gammes de longueurs d'onde, dans des cas précis. Une fois excité, le $(Cr^{2+})^*$ peut générer des photons infrarouges selon la réaction suivante :



Mais au-delà de ces informations sur nos échantillons, nous pouvons également tirer partie de ces mécanismes pour générer dans la structure des porteurs de charge. Par la suite, en appliquant un champ électrique, ces charges mobiles vont être balayées et éventuellement permettre une excitation du chrome dans le ZnSe.

L'ion chrome excité $(Cr^{2+})^*$ peut à son tour émettre un photon infrarouge selon l'équation 7.5. Nous avons ici un processus qui nécessite deux photons dans le visible d'énergie comprise entre 0,8 et 2,7 eV sous le gap du ZnSe et qui produit une paire électron-trou et un photon infrarouge entre 2 et 3 μm . A nous de combiner cette excitation optique à une excitation électrique, qui permettra d'augmenter le nombre de $(Cr^{2+})^*$, et donc d'accroître l'émission infrarouge.

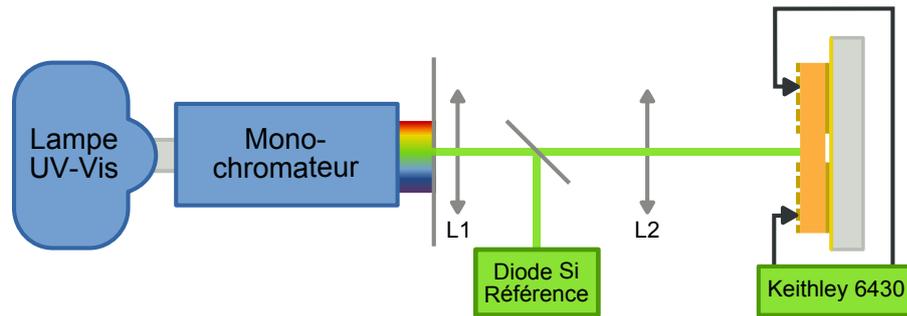


FIGURE 7.3 – Expérience de photo-conductivité spectrale. La lampe UV-Visible est une lampe au Xénon de 100W, le KEITHLEY 6430 sert de sourcemètre, en appliquant une tension et en mesurant le courant dans le circuit.

7.2 Étude de la photo-conductivité spectrale du Cr:ZnSe

Dans cette partie, je vais présenter les résultats de photo-conductivité résolue spectralement (dans le visible et l'ultraviolet proche) pour des mécanismes étudiés en volume ou en surface. L'objectif est double : 1) il s'agit de comprendre les mécanismes de transport, par l'étude d'une excitation optique au-dessus ou en-dessous de E_{gap} , le gap du semi-conducteur, 2) il est probable que le signal d'électroluminescence recherché soit corrélé à la variation de conductivité du matériau. On devrait donc déterminer la longueur d'onde d'injection la plus efficace.

7.2.1 Montage expérimental

Le montage utilisé est représenté sur la figure 7.3. Pour obtenir une excitation monochromatique, nous avons utilisé une lampe LOT-ORIEL à arc au Xénon UV-visible de 100 W couplée à un monochromateur SPECTRAPRO 300I. Un dispositif optique permet une focalisation sur l'échantillon, une partie de la lumière est collectée vers un détecteur, ici une diode au silicium, pour obtenir une référence de puissance. Le montage électrique est assez simple, nous utilisons un KEITHLEY 6430 à la fois en source de tension et en ampèremètre pour mesurer des courbes intensité-tension.

Nous avons donc accès par cette expérience aux trois grandeurs qui nous intéressent :

λ_e la longueur d'onde d'excitation et donc l'énergie d'excitation.

$P_{\text{reçu}}$ la puissance d'excitation reçue qui nous servira pour normaliser nos résultats, le spectre de puissance d'émission de la lampe n'étant pas uniforme.

$I(V)$ l'intensité électrique en fonction de la tension appliquée, à partir de laquelle nous pourrions déterminer les propriétés électriques de l'échantillon.

Les premières expériences de photo-conductivité remontent aux premières séries d'échantillons que j'ai présentées au chapitre 4. Ces échantillons étaient constitués de pistes de

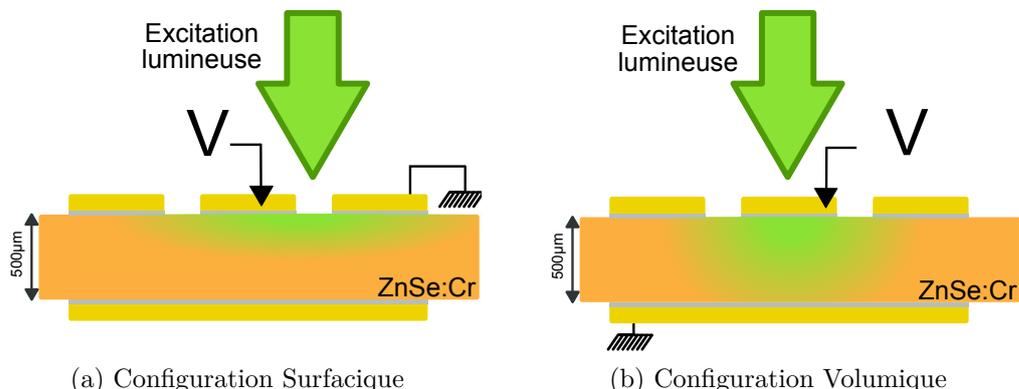


FIGURE 7.4 – Deux configurations électriques possibles pour réaliser les expériences de photo-conductivité

100 μm , deux configurations sont donc possibles : soit en volume, entre une piste et l'électrode inférieure ; soit en surface, entre deux pistes côte-à-côte. Ces deux configurations offrent des renseignements différents sur le comportement électrique comme nous allons le voir. Par la suite lorsque je ferai référence à des mesures surfaciques ou volumiques, je ferai référence à ces deux configurations, représentées dans la figure 7.4.

7.2.2 Commentaires préliminaires

Conditions expérimentales

Avant de commenter mes résultats expérimentaux, j'aimerais commencer par préciser les conditions expérimentales de ces expériences. Premièrement, rappelons que l'excitation monochromatique provient d'un monochromateur. Bien que la lampe utilisée soit puissante — environ 100 W — les pertes optiques et la dispersion par le réseau du monochromateur font que l'excitation est de faible puissance, typiquement quelques centaines de microwatts. Il faut donc correctement focaliser cette intensité sur l'échantillon pour l'exploiter au maximum.

De plus, le spectre d'émission est une information importante, car lui seul permet de normaliser l'excitation optique en fonction de la longueur d'onde. J'ai donc utilisé une petite partie de cette excitation pour mesurer en temps réel via une diode Silicium la puissance reçue par l'échantillon. On voit donc que toute mesure est précédée d'une étape de calibrage permettant de connaître l'intensité lumineuse reçue par l'échantillon.

Mais j'ai rencontré un autre écueil lors des mesures, en particulier pour les mesures dans la configuration en surface. Dans ce cas, le système est symétrique, les électrodes sont identiques — aux défauts de surface près — et l'excitation se fait dans un seul plan, comme on peut le voir sur la figure 7.4a. En revanche, l'excitation lumineuse focalisée sur l'échantillon n'est pas nécessairement situé à égale distance des deux électrodes. Il s'est avéré qu'en déplaçant le point focal sur la surface de l'échantillon, les mesures électriques évoluent. Le transport

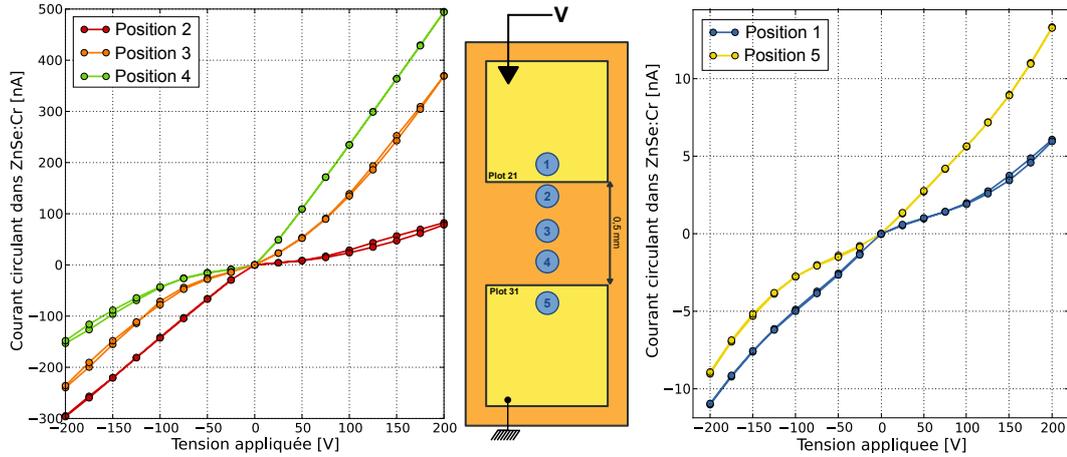


FIGURE 7.5 – Influence du positionnement de l'excitation lumineuse lors de la mesure en surface dans le cas d'une excitation au-dessus du gap à 405 nm entre les plots 21 et 31 de l'échantillon MT24. Pour ces échantillons, l'électrode supérieure est muni d'une grille transmettant $\sim 30\%$ de la lumière incidente.

en surface est bi-polaire, les deux types de porteurs sont *a priori* créés dans l'échantillon, que ce soit au-dessus du gap mais également en-dessous quand on excite le chrome. Ainsi si la tache focale est inférieure à la taille des dispositifs, on peut observer une dissymétrie comme le montre la figure 7.5. Un soin particulier doit être apporté au positionnement de l'échantillon lors du calibrage de l'expérience. Pour éviter ce problème, par la suite la tache focale est toujours d'une dimension équivalente à l'espace entre les électrodes ou à une électrode elle-même. Dans cette exemple, la petite tache de focalisation introduit une difficulté supplémentaire. Avec une tache plus large, la symétrie entre les courbes à tension positive et négative est bien retrouvée.

Paramètres mesurés

Pour exploiter ces résultats de mesure il est bon d'avoir une quantité physique interprétable. Il faut comme on vient de le rappeler tenir compte de la puissance d'excitation qui varie suivant la longueur d'onde étudiée. Ainsi j'ai cherché à mesurer le rendement de photo-conductivité, défini comme le rapport du nombre d'électrons générés par le nombre de photons incidents.

$$\mathcal{R} = \frac{N_{\text{électrons générés}}}{N_{\text{photons incidents}}} \quad (7.6)$$

Le nombre d'électrons générés se détermine par la mesure du courant circulant I à une tension donnée V et pour un éclairage donné, auquel on ôte le courant I_{obs} mesuré dans l'obscurité. Le nombre de photons incidents se détermine grâce à la mesure de la puissance reçue $P_{re\grave{c}ue}$ par l'échantillon à une énergie d'excitation optique $h\nu$ donnée. Ainsi

le rendement \mathcal{R} dépend principalement de la longueur d'onde et de la tension appliquée.

$$N_{\text{électrons générés}} = \frac{I(V) - I_{\text{obs}}(V)}{q} \Delta t$$

$$N_{\text{photons incidents}} = \frac{P_{\text{reçue}}}{h\nu} \Delta t$$

avec $P_{\text{reçue}} = P_{\text{incidente}} T_{\text{ZnSe}} T_{\text{électrode}}$

Pour connaître la puissance reçue $P_{\text{reçue}}$ dans le cristal à partir de la puissance incidente $P_{\text{incidente}}$ mesurée par la diode silicium sur le bras de référence (voir la figure 7.3), il est nécessaire de connaître deux grandeurs fixes, la transmission T_{ZnSe} de l'interface entre l'air et le ZnSe et la transmission $T_{\text{électrode}}$ éventuelle due à l'électrode qui est une grille. La première dépend de l'indice de réfraction du ZnSe et donc de la longueur d'onde — on admet ici que le dopage modifie peu la partie réelle de l'indice. La seconde est constante si on considère que la géométrie de l'éclairage est uniforme ; cette transmission ne dépend que de la géométrie des trous de la grille.

Le rendement \mathcal{R} défini ici s'apparente au produit ηG , où G est le gain de photo-conductivité et η est le rendement quantique. η va dépendre de la longueur d'onde d'excitation, pour des excitations d'énergie supérieure au gap il sera limité par les recombinaisons à la surface du semi-conducteur non-passivé et pour $h\nu < E_{\text{gap}}$ le rendement reste une inconnue. Ce rendement de conversion électro-optique est donc un rendement externe, qui fait abstraction des phénomènes se produisant à l'intérieur du cristal et qui provoque l'augmentation du courant. Il s'agit donc d'un moyen commode de quantifier la variation du courant pour différentes longueurs d'onde d'excitation et pour différentes tensions de polarisation en l'absence d'informations plus détaillées sur ce semi-conducteur.

7.2.3 Premiers résultats sur les échantillons de première génération

L'élément le plus important concernant ces échantillons est leur niveau de dopage. Les résultats que je vais vous présenter correspondent à un échantillon dont le niveau de dopage est de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, il s'agit de l'échantillon A1. Il est bon également de se souvenir que les électrodes sont ici des pistes parallèles et semi-transparentes (voir la figure 7.6).

La mesure a été réalisée dans les deux configurations, en volume et en surface, sur les mêmes pistes voisines numérotées 7 et 8, dont les trous sont des carrés de $10 \mu\text{m}$ (voir § 4.1.1 page 54). Le point focal de l'excitation est placé entre les pistes pour la mesure en surface et sur une piste pour la mesure en volume. Cette excitation est l'image de la fente du monochromateur et fait 3 mm de haut (dans le sens des pistes) et 300 à $500 \mu\text{m}$ de large — rappelons que les pistes mesurent $100 \mu\text{m}$ de large et qu'elles sont espacées de $100 \mu\text{m}$. L'étalement spatiale du faisceau d'excitation va dépendre de la focalisation effectuée sur l'échantillon.

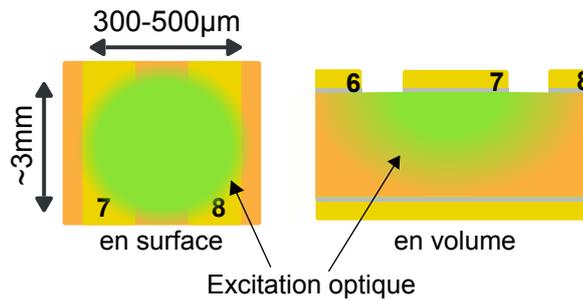


FIGURE 7.6 – Schématisation du montage expérimental de photo-conductivité dans le cas des échantillons de première génération

Elle recouvre donc les pistes totalement et il a été tenu compte de la transmission respective des grilles dans le calcul du rendement de conversion électro-optique. Le résultat de cette mesure est résumé sur la figure 7.7. J'ai également représenté deux informations qui seront utiles pour une interprétation, les spectres de transmission de l'échantillon dopé utilisé pour cette mesure et d'un échantillon de ZnSe pur.

La première chose à souligner est le faible rendement obtenu, environ 10^{-4} au maximum pour la mesure volumique et $2,5 \times 10^{-4}$ pour la mesure surfacique. Les courants circulant sont très faibles de l'ordre du nanoampère et la puissance incidente sur l'échantillon est de l'ordre de la centaine de microwatts.

Pour commenter ces courbes, on peut distinguer deux régions, qui correspondent à des régimes d'excitation différents, la première correspondant à des énergies au-dessus du gap, soit des énergies supérieures à 2,7 eV et le deuxième à énergies inférieures au gap du semi-conducteur. La courbe de transmission de l'échantillon de ZnSe non-dopé est là pour nous indiquer la limite entre ces deux domaines.

Je vais commencer par le domaine des hautes énergies. Les courants dans le cas de la mesure dans le volume sont très faibles (inférieurs au nanoampère) ce qui conduit à un très faible rendement. Dans ce domaine, l'absorption du semi-conducteur est totale, le volume excité par la lumière est réduit à quelques micromètres de profondeur. Ainsi l'excitation ne peut se réaliser que dans ce petit volume.

Concernant les énergies d'excitation plus faibles, on peut remarquer qu'il y a un début d'accord entre les deux mesures qui disparaît rapidement à partir de 2,1 eV. J'ai représenté la courbe de transmission de l'échantillon A1 pour montrer que ce désaccord se produit dans la zone où la transmission chute. On voit donc ici que le volume d'interaction de la lumière joue un rôle important. En effet au-delà de 1,9 eV, la transmission chute en raison de l'absorption $BV \rightarrow Cr^+$ (voir § 2.2.2 page 27 et § 7.1.2). Il existe un photo-courant grâce à la seconde absorption complémentaire entre $Cr^+ \rightarrow BC$ qui produit un électron dans la bande de conduction.

Dans le volume, ce photo-courant va être limité par la transmission ; lorsqu'elle diminue (entre 1,9 eV et 2,3 eV), le courant va diminuer, car les porteurs ne peuvent être générés que

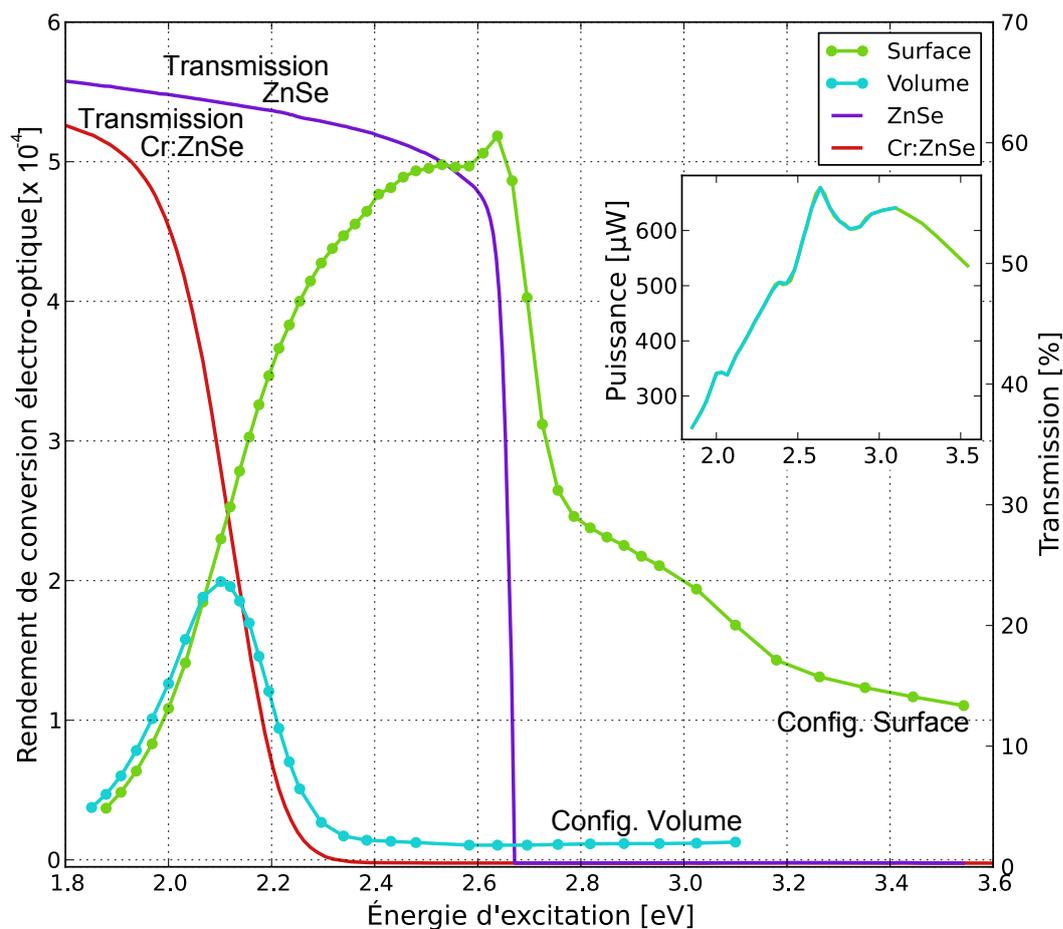


FIGURE 7.7 – Mesures de photo-conductivité spectrale pour l'échantillon A1. L'appellation « surface » correspond à une mesure entre les pistes 7 et 8 et l'appellation « volume » correspond à une mesure sur la piste 7 et l'électrode inférieure, les deux pour une tension de 200 V. Les courbes de transmission d'un échantillon de ZnSe non-dopé et de l'échantillon A1 dopé $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sont également présentes.

dans la partie haute de l'échantillon, proche de la surface et non plus dans l'ensemble du volume. En générant des charges dans l'ensemble du volume, on augmente la conductivité du matériau en revanche pour une excitation à de plus hautes énergies (supérieures à 2,3 eV, le volume accessible par la lumière diminue et donc la part restante du cristal, fortement résistive, augmente ce qui ne contribue pas à la circulation du courant.

Au contraire dans le cas de l'excitation en surface, le volume reste globalement toujours le même. Le champ électrique est lui-même proche de la surface, comme on produit les charges aussi dans cette zone cela n'a que peu d'influence. On explique ainsi pourquoi le rendement de conversion électro-optique augmente jusqu'au gap.

Comme j'ai pu le rappeler et comme on peut le voir d'après les courbes de transmission du ZnSe, dans la zone proche du gap, la transmission chute de façon brusque et donc le volume d'interaction se réduit également. Lorsqu'on franchi le gap, alors que l'absorption devient plus efficace, le courant diminue malgré tout. Ici ce n'est plus une absorption due au chrome mais bien celle du semi-conducteur, comme le montre la courbe de transmission. Dans ce cas, le volume d'interaction se réduit à quelques micromètres sous la surface — correspondant à une épaisseur de peau. Il faut alors considérer la forte vitesse de recombinaison des porteurs en surface qui vient limiter la conduction. La surface de nos échantillons n'est pas passivée, il existe donc de nombreux défauts permettant aux porteurs de se recombiner, ce qui vient diminuer le courant mesuré.

Bien que ces mesures n'apportent pas la preuve d'une nette augmentation du courant lors d'une excitation optique, car les rendements obtenus sont faibles, on voit que cette expérience est riche en informations. Notamment elle montre qu'il est intéressant d'éclairer un échantillon dans le volume avec des longueurs d'onde correspondant à la bande de transfert de charge du chrome dans ZnSe. Cependant, le mécanisme même d'absorption de cette excitation est un facteur de limitation.

Pour tirer au maximum partie de l'excitation optique la configuration en surface avec des photons proches du gap est la plus appropriée, bien qu'elle corresponde à un volume d'interaction plus faible donc probablement un rendement d'émission infrarouge plus faible.

Si l'objectif visé est d'obtenir la meilleure émission, alors il faut choisir le plus grand volume d'interaction de la lumière avec le semi-conducteur et le plus grand rendement de conversion possible. Avec ces échantillons dopés $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ un tel choix est déterminé par ces mesures de photo-conductivité en volume, qui nous suggère une excitation pour $E_{\text{photon}} = 2,1 \text{ eV}$ soit $\lambda = 590 \text{ nm}$.

7.2.4 Résultats sur les échantillons de seconde génération

Il est probable que le niveau de dopage influence les allures de ces courbes de rendement de conversion électro-optique, au moins pour les mesures en volume. Nous avons donc par la suite recommencé ce type de mesure pour des échantillons présentant un plus faible dopage. J'ai modifié le montage pour utiliser des échantillons de la seconde génération.

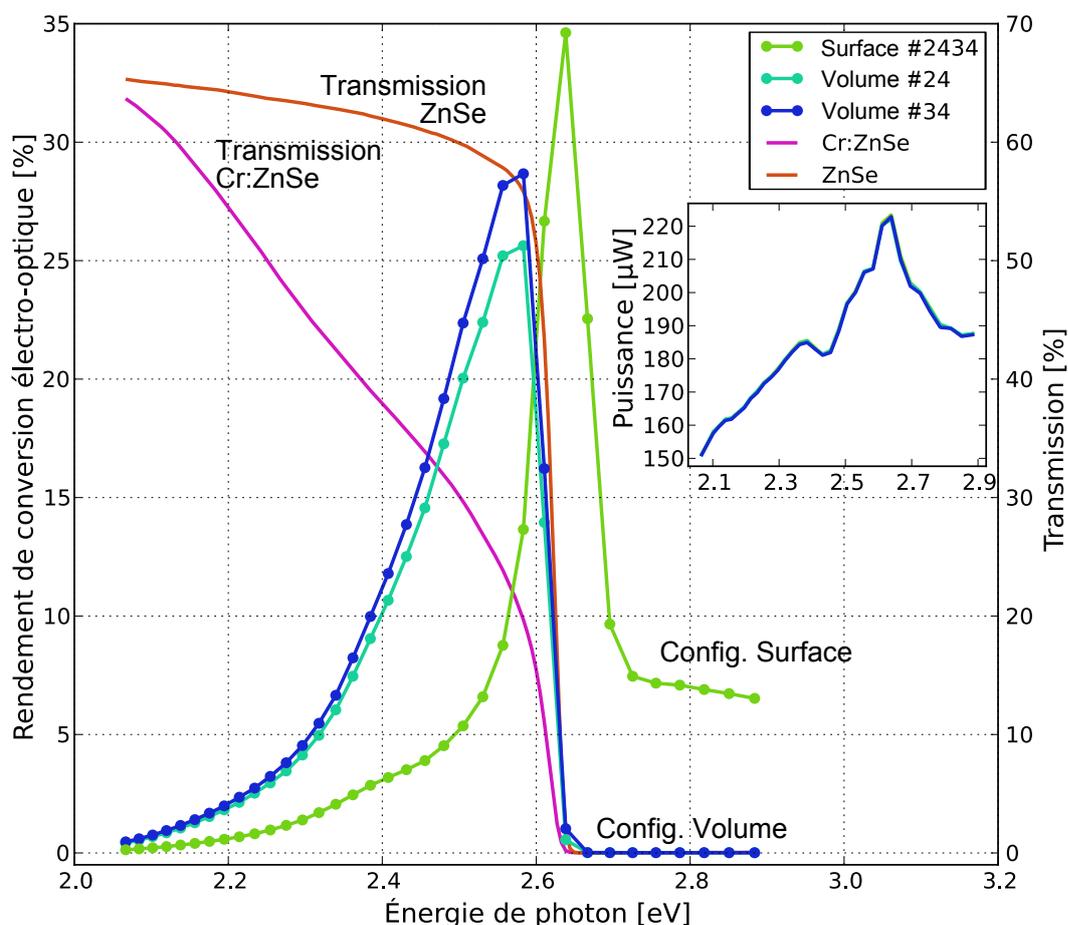


FIGURE 7.8 – Mesures de photo-conductivité spectrale pour l'échantillon MT24 dopé 10^{18} cm^{-3} . Les plots 24 et 34 ont été choisis pour leur bon comportement électrique, la mesure surfacique est légendée par 2434 et les deux suivantes correspondent à une mesure volumique ; dans les deux cas, la tension appliquée est de 200 V. On retrouve les courbes de transmission de l'échantillon MT24 et d'un échantillon de référence non-dopé.

Ici, les électrodes sont des carrés, présentant également une grille et nous avons réalisé les mêmes mesures que précédemment mais dans une géométrie différente. L'écart entre deux électrodes est de 0,5 mm et il est donc du même ordre que l'épaisseur de l'échantillon. Précédemment les pistes étaient écartées de 100 μm . De plus ici le niveau de dopage est plus faible, pour l'échantillon MT24 utilisé il est de 10^{18} cm^{-3} , soit dix fois plus faible que les mesures précédentes. Pour toutes ces raisons nous nous attendions à des différences entre ces mesures, la figure 7.8 présente les résultats sur les plots 24 et 34 dans les deux configurations en surface et en volume.

Je vais commencer par commenter les courbes de transmission, car elles reflètent la grosse différence avec la mesure précédente. Ici, le dopage en chrome est plus faible et l'absorption à des énergies inférieures au gap du semi-conducteur est donc également plus faible —

rappelons que ce sont principalement les impuretés et le chrome qui sont responsables de ces absorptions. On peut donc noter que les deux courbes de transmission s'annulent toutes deux autour de la valeur du gap du ZnSe. Contrairement à précédemment on n'observe donc peu de limitation du rendement de conversion électro-optique sous le gap.

Un autre élément qu'il faut souligner est la grande différence de valeur. Ici, le rendement atteint 30% ce qui rend l'usage de l'injection optique plus intéressante pour l'ajout de porteur dans la structure. Les courants mesurés sont au maximum de l'ordre du microampère. Comme précédemment, au-delà du gap, le rendement s'effondre pour les deux configurations même s'il reste mesurable. De la même façon qu'avant c'est encore le gap du ZnSe qui sert de limite et va réduire grandement le volume d'interaction de la lumière avec le chrome dans l'échantillon. On remarque cependant que dans la configuration en surface le maximum est atteint pour des énergies d'excitation juste supérieures au gap. Ici la résolution de ces mesures n'est pas suffisante pour que le maximum soit bien identifié.

On remarque enfin que le maximum de rendement pour le cas volumique est décalé par rapport à précédemment, le dopage à un rôle double, il crée l'absorption dans l'échantillon mais c'est également cette absorption qui est responsable de l'augmentation du courant selon les équations de transfert de charges (voir § 7.1.2).

Ces mesures ont été la première pierre qui nous a fait nous intéresser à l'excitation optique dans le domaine visible des échantillons de Cr:ZnSe. Elles ont permis de démontrer l'intérêt de l'injection optique, à la fois comme moyen d'injection de porteurs dans l'échantillon, mais aussi comme moyen d'investigation des mécanismes dans le Cr:ZnSe.

7.3 Conclusion

Nous venons ainsi de voir avec ces mesures de photo-conductivité un aspect intéressant du Cr:ZnSe. Il est possible d'exciter le chrome, dans le gap du ZnSe, ce qui produit deux effets, tout d'abord il y a l'émission d'un photon infrarouge, que nous pouvons mesurer et la génération de charges, au mieux les paires électron-trou comme le montrent les équations de transfert de charges, qui vont pouvoir ainsi participer au transport dans le cristal.

Ainsi on peut garder l'idée fondamentale de ce chapitre, il est possible d'exciter optiquement le chrome, à une longueur d'onde visible qui va dépendre à la fois de la géométrie recherchée et du dopage en chrome de l'échantillon. Il s'agit d'une dépendance avec la géométrie car l'excitation va dépendre du type de la conduction, dans le volume ou en surface, dicté par les mécanismes limitants, comme la recombinaison de surface. Le dopage joue aussi un rôle via la transmission de l'échantillon qui va déterminer le volume mis en jeu lors de l'excitation. Avec l'objectif d'optimiser l'émission infrarouge, ces mesures nous permettent de choisir les longueurs d'ondes d'excitation en fonction de la géométrie, en optimisant au mieux le produit rendement de conversion électro-optique et le volume d'interaction de la lumière.

Ceci est le donc premier élément qui permet de contrôler l'injection dans le cristal de Cr:ZnSe et nous allons pouvoir mettre à profit ces mécanismes pour étudier plus précisément le transport électronique dans ZnSe.

Chapitre

8

Transport électrique dans Cr:ZnSe

Sommaire

8.1	Transport dans un semi-conducteur sous excitation au-dessus du gap	123
8.1.1	Description phénoménologique	123
8.1.2	Équation du transport électrique	125
8.2	Caractéristiques électriques du Cr:ZnSe sous excitation optique $h\nu > E_{\text{gap}}$	131
8.2.1	Montage expérimental	131
8.2.2	Résultats expérimentaux	133
8.3	Conclusion	135

NOUS VENONS de voir l'influence de la lumière sur le comportement électrique de nos échantillons de Cr:ZnSe. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser plus précisément aux mécanismes de transport des charges. Nous l'avons déjà dit, (voir § 6.2.1 page 97) nos échantillons sont très résistifs. Les mesures présentées dans cette partie montraient des échantillons non-dopés possédant une résistivité ρ d'environ $10^{11} \Omega \text{ cm}$ dans l'obscurité, ce qui correspond aux valeurs de la littérature¹.

Dans ce chapitre, je me propose d'étudier les mécanismes de transport des charges dans le Cr:ZnSe soumis à une excitation $h\nu > E_{\text{gap}}$. Je vais commencer par détailler la physique attendue de ce transport, avant de vous présenter des résultats expérimentaux.

8.1 Transport dans un semi-conducteur sous excitation au-dessus du gap

8.1.1 Description phénoménologique

On se place dans le domaine de l'excitation à une énergie supérieure au gap uniquement. Le ZnSe possède un gap de 2,7 eV à 300 K soit une longueur d'onde de coupure de 459 nm. Nous avons utilisé pour nos expériences un laser à 405 nm ce qui nous place au-delà de cette limite, mais bien sûr cette expérience peut se réaliser avec d'autres types de semi-conducteurs.

¹LUKE et al. 2006.

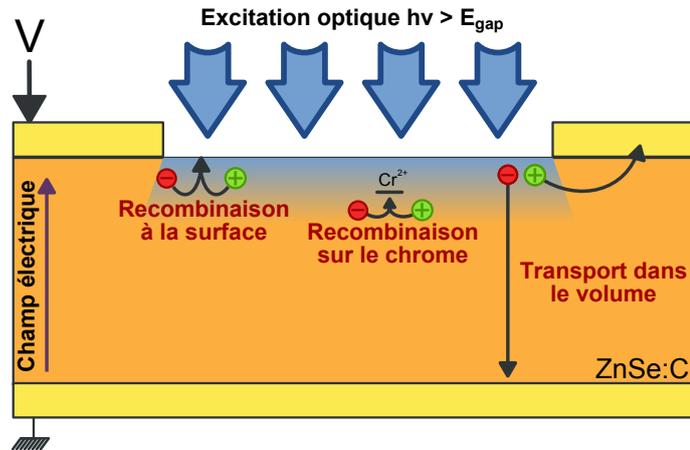


FIGURE 8.1 – Mécanisme de l'injection optique pour $h\nu > E_{\text{gap}}$ proche d'une électrode polarisée négativement, ici les trous générés par la lumière sont collectés par l'électrode ou se recombinent avec des électrons sur les défauts en surface. En fonction du sens du champ électrique —et donc le signe de la tension, ici elle est négative— on sélectionne un seul type de porteur, ici les électrons.

Dans le cas d'une telle excitation, le matériau absorbe intégralement la lumière sur une faible épaisseur, correspond à l'épaisseur de peau. Sur ces quelques micromètres de profondeur, il se forme donc une couche riche en porteurs de charge via l'équation suivante :

$$h\nu \rightarrow e_{\text{BC}}^- + h_{\text{BV}}^+ \quad \text{avec} \quad h\nu > E_{\text{gap}}$$

Ces charges sont donc présentes proche de la surface. Dans notre cas, cette surface n'est pas passivée, il existe de nombreuses liaisons pendantes et des impuretés, ce qui crée des niveaux permettant la recombinaison des porteurs. C'est la principale limitation en surface : les porteurs créés dans ce faible volume proche de la surface vont être rapidement détruits par recombinaison sur les défauts.

Dans notre cas, l'excitation optique pénètre dans le semi-conducteur à travers l'électrode supérieure ajourée. La configuration expérimentale correspond à celle de la figure 8.1. Les électrodes déposées sur l'échantillon sont constituées de grilles permettant le passage de la lumière, et donc la création de porteurs en surface.

Ainsi en plus de la surface du ZnSe il y a également une interface métal–semi-conducteur par laquelle on impose au dispositif une tension électrique. Ainsi les porteurs de charges vont être entraînés par le champ vers une électrode. Comme l'injection des charges se fait proche d'une électrode, rapidement un seul type de porteur va contribuer au transport, en fonction du signe de la tension électrique appliquée à l'échantillon, comme l'illustre la figure 8.1.

Avec ce montage nous avons donc le moyen de contrôler l'injection des porteurs dans la structure, mais également de sélectionner le type de porteur que l'on veut étudier. Dans tout ce discours, j'ai négligé l'influence du chrome, il faut rappeler qu'il s'agit d'un centre

de recombinaison très efficace des paires électron-trou²; nous détaillerons son influence plus tard.

8.1.2 Équation du transport électrique

Pour l'instant je n'ai décrit que l'injection des porteurs dans la structure. Deux possibilités s'offrent à nous, en fonction de la conductivité du Cr:ZnSe. On peut considérer qu'il s'agit d'un isolant, de part sont grand gap et la présence d'une impureté profonde, le chrome, qui vient réduire la quantité de porteur libre. Dans ce cas on peut utiliser les modèles de conduction dans les isolants, décrite notamment par MARK et LAMPERT³. D'un autre coté, on peut considérer également le ZnSe comme un semi-conducteur dont les équations du transport, valables dans tous les semi-conducteurs sont également bien connues⁴.

Transport dans les isolants

Je vais détailler ici le transport d'un seul type de porteur, par exemple les électrons, dans un isolant. On se place dans un régime de champ électrique où la mobilité μ est indépendante du champ électrique F et on va négliger la diffusion. Dans ce cas, le courant peut s'exprimer ainsi :

$$J = \mu\rho F = \text{constante}$$

avec ρ la densité des porteurs considérés. En régime stationnaire et pour un champ électrique donné courant est constant. Le champ électrique F présent dans le cristal est donné par l'équation de POISSON avec sa condition aux limites :

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{avec} \quad V = \int_0^L F dz$$

avec ε la constante diélectrique du matériau et V la tension électrique appliquée à l'échantillon. Cette équation nous permet d'exprimer le courant électrique uniquement en fonction du champ :

$$J = \mu\varepsilon F \frac{dF}{dz}$$

Après intégration, en considérant que le champ électrique est nul en $z = 0$:

$$F(x) = \left(\frac{2Jz}{\mu\varepsilon} \right)^{1/2}$$

soit après intégration compte-tenu de la condition aux limites :

$$J = \frac{9}{8} \mu\varepsilon \frac{V^2}{L^3}$$

²SOROKINA 2004.

³LAMPERT et al. 1970.

⁴SZE 1981.

Cette dernière équation est la loi de MOTT–GURNEY dans le cas le plus simple. On remarque ainsi que ce type de conduction entraîne une loi sur le courant quadratique avec la tension appliquée. Il est possible de l'étendre au cas d'un isolant présentant un niveau piège qui vient limiter la conduction des électrons, dans ce cas on introduit θ :

$$\theta = \frac{\rho}{\rho + \rho_t}$$

avec ρ_t la densité de piège dans l'isolant. Ce rapport ne modifie que peu la loi finale, on retrouve⁵ :

$$J = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \frac{V^2}{L^3} \theta$$

Pour voir cette relation différemment, on peut dire que la présence d'un niveau piège va diminuer la mobilité des porteurs de μ à $\mu\theta$. Les mécanismes de piégeage-dépiégeage vont ralentir le transport des porteurs dans la structure.

On voit donc que dans le cas d'un isolant le transport attendu est une loi quadratique avec la tension. Ce point va nous être utile par la suite.

Transport dans les semi-conducteurs

Regardons maintenant les mécanismes du transport, valables dans tous les semi-conducteurs⁶.

Le champ électrique F présent dans le cristal est encore une fois donné par l'équation de POISSON dans laquelle ρ est donnée par les densités des porteurs présents dans le semi-conducteur :

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{p - n + N_D - N_A}{\varepsilon_{\text{ZnSe}}} \quad \text{avec} \quad V = \int_0^L F dz$$

avec n, p les densités des électrons et des trous, N_A et N_D les densités des niveaux accepteurs et donneurs, et $\varepsilon_{\text{ZnSe}}$ la constante diélectrique du ZnSe. V correspond à la tension électrique appliquée sur l'échantillon et qui sert donc de condition aux limites.

Les densités n et p doivent respecter les équations de continuité dans l'échantillon :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial z} + G_n - R_n \quad (8.1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial z} + G_p - R_p \quad (8.2)$$

$$J_n = q \left(n \mu_n F - D_n \frac{\partial n}{\partial z} \right) \quad (8.3)$$

$$J_p = q \left(p \mu_p F + D_p \frac{\partial p}{\partial z} \right) \quad (8.4)$$

avec J_n et J_p les courants de chacune des particules, G_n, G_p, R_n et R_p les taux de génération et recombinaison de chacune des espèces, et D_n et D_p les coefficients de diffusion et μ_n et μ_p les mobilités des porteurs dans le matériau.

⁵LAMPERT et al. 1970.

⁶SZE 1981.

Ces trois équations aux dérivées partielles, permettent de décrire le transport dans les semi-conducteurs. Dans notre cas, nous travaillons avec un matériau à grand gap, dont les densités de niveaux donneurs et accepteurs nous sont inconnues. Le ZnSe sans éclairage présente une impédance très élevée, la densité de porteurs libres dans les bandes de valence et conduction est donc négligeable ; le dopage ne vient pas changer la situation car il contribue à la diminution des porteurs libres en tant que centre de recombinaison au sein du gap.

Les termes R_x et G_x , de recombinaison et de génération des charges, vont déterminer le comportement de ces équations. C'est en choisissant ces termes que nous allons pouvoir décrire nos expériences à l'aide de ces équations et interpréter nos résultats.

Terme de génération des charges

Intéressons-nous d'abord au cas des termes de génération. Précédemment, nous avons vu que les charges sont créées par l'excitation optique. Dans notre cas, nous allons considérer que les contacts métalliques ne sont pas injecteurs ce qui correspond bien à une description du ZnSe comme un semi-isolant. Ainsi les charges sont générées uniquement par des processus d'absorption optique. En appelant P la puissance de l'excitation optique reçue dans le cristal, apportée par un faisceau laser de surface S et en considérant la puissance comme uniforme dans cette surface, on peut écrire :

$$G_n = G_p = \frac{\alpha P}{Sh\nu} e^{-\alpha z}$$

avec $h\nu$ l'énergie des photons incidents et α le coefficient d'absorption à cette longueur d'onde, comme on se place pour $h\nu > E_{\text{gap}}$, c'est le gap du semi-conducteur qui absorbe. Ce coefficient est de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 3 eV dans le cas du ZnSe⁷.

Terme de recombinaison des charges

En fonction des processus dont nous tenons compte, nous allons pouvoir détailler les taux de recombinaison de charges. Nous avons dit que le chrome dans le ZnSe est un bon centre recombinant car il élimine l'émission bleu-violet due à la recombinaison des paires électron-trou (voir le paragraphe 3.1 à la page 43). On peut négliger la recombinaison directe bande-à-bande et dans notre cas, le mécanisme principal est donc une recombinaison sur une impureté profonde décrite par SHOCKLEY et al. 1952 qui est également responsable de la photoluminescence infrarouge du chrome dans ZnSe.

$$R_n = R_p = U = \frac{\sigma_n \sigma_p (np - n_i^2)}{\sigma_n (n - n_t) + \sigma_p (p - p_t)}$$

avec σ_n et σ_p les taux de capture du piège d'énergie E_t , p_t et n_t sont les densités de porteurs produits par l'impureté et n_i la densité de porteurs intrinsèques dans l'échantillon. Notons que le dopage en chrome de l'échantillon intervient dans le terme du taux de capture par les

⁷ADACHI et al. 1991.

piéges $\sigma_{n,p}$.

D'autres processus de recombinaisons sont également envisageables, comme des processus AUGER — peu probables car il faut deux porteurs libres pour ce mécanisme — ou des transferts d'énergie à partir d'une recombinaison entre niveaux donneurs et accepteurs (DAP) comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe 3.2.3 à la page 48. Mais ils sont minoritaires, et nous ne les prenons pas en compte dans ce modèle.

Simulation numérique

Ces équations bien que simples en apparence deviennent plus difficiles voire impossibles à résoudre de façon analytique. J'ai donc eu recours à une résolution numérique à une dimension de ces équations. J'ai choisi une méthode de résolution par différences finies, dans le domaine spatial et temporel, pour pouvoir résoudre les phénomènes de transport, notamment les mécanismes permettant l'application du courant.

L'objectif de cette simulation est d'obtenir une compréhension du transport dans ce matériau. Nous avons un grand nombre d'inconnues concernant nos échantillons, notamment concernant les impuretés présentes ou sur les mécanismes présents. En particulier, dans le cas des recombinaisons sur les atomes de chrome, les sections de capture des électrons et des trous sont inconnues.

Pour ces simulations, j'ai cherché à suivre la réalité de nos expériences, en particulier j'ai considéré que l'excitation optique est toujours présente, ce n'est qu'à un instant donné, $t = 0$ que l'on applique un champ électrique qui va alors perturber l'équilibre initial. Une première étape de la simulation consiste à déterminer l'état initial dans lequel est présent le système à $t < 0$. On va donc résoudre les équations précédentes sans le terme de transport dû au champ électrique.

Dans un second temps, pour différentes tensions, et donc différentes conditions aux limites on va résoudre les équations complètes. La difficulté de ce type d'équation réside dans la linéarisation des opérateurs de dérivation et du laplacien — présent au travers du terme de diffusion du courant et dans l'équation de POISSON. Pour éviter que les erreurs numériques, inhérentes aux simulations sur ordinateur, ne s'ajoutent progressivement et déstabilisent les équations, il faut que les pas de discrétisation dt et dx soient correctement maîtrisés.

La figure 8.2 présente un ensemble de graphiques montrant les trois variables de la simulation, n , p , F à différents instants. La méthode de résolution consiste à calculer la distribution du champ grâce à l'équation de POISSON, puis à déterminer son influence sur les charges au travers des équations de continuité, puis ces distributions de charges modifient à leur tour le champ, *etc.* En réitérant ce processus on peut observer progressivement le transport d'une espèce dans la structure, comme le montre la figure 8.2. La première colonne indique les densités de porteurs dans le ZnSe, l'état initial de la modélisation est indiqué à la première ligne où toutes les charges, électrons et trous, sont proches de l'électrode supérieure en $x = 0$ où la lumière est apportée. La seconde colonne indique le champ présent dans le

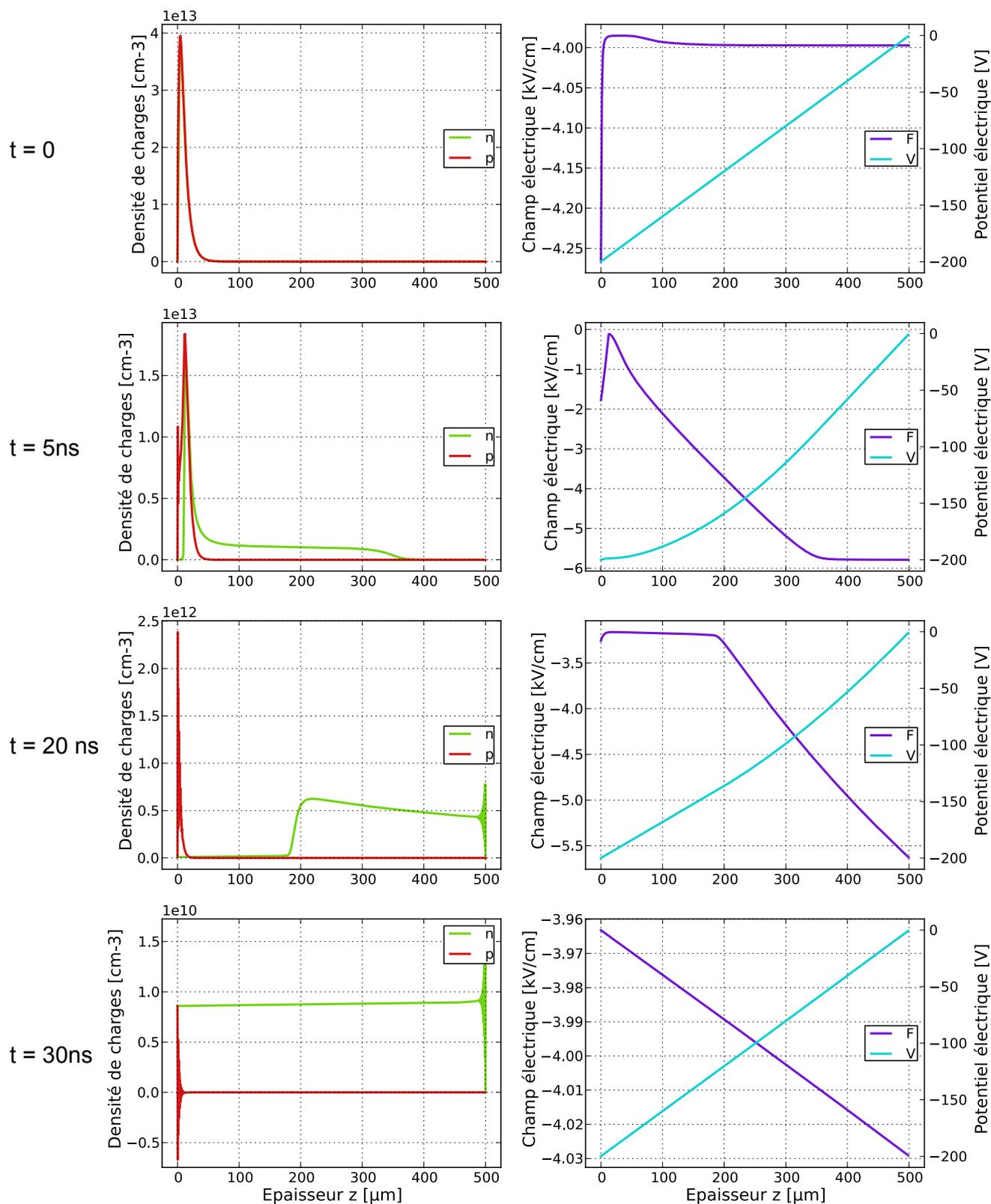


FIGURE 8.2 – Simulation du transport à 4 kV cm^{-1} et pour 5 mW d'excitation optique, la première ligne correspond à l'état initial, la seconde après 5 ns , la troisième ligne après 20 ns , et la dernière ligne après 30 ns .

Paramètres	Valeur	Commentaire
Maillage spatial dz	0,5 μm	
Maillage temporel dt	10^{-14} – 10^{-12} s	adapté pour la stabilité de la simulation
Coefficient d'absorption à 405 nm	10 000–5 000 cm^{-1}	adapté pour être supérieur à dz
Diamètre du faisceau	0,05 cm	
Puissance incidente	5 mW	
Mobilité des électrons	520 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$	JONES et al. 1976
Mobilité des trous	110 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$	RUDA 1986
Temps de capture des électrons par le chrome	1×10^{-7} s	
Temps de capture des trous par le chrome	1×10^{-7} s	

TABLE 8.1 – Paramètres utilisés pour la simulation

matériau, correspondant à ces densités de charges. Cette simulation montre l'écoulement d'un ensemble d'électrons dans la structure, électrons présents initialement en raison de l'injection optique. Après cet écoulement transitoire, on obtient un régime permanent où les charges injectées à chaque instant dt sont balayées par le champ, qui est presque constant dans la structure.

Précisons les paramètres de la simulation, j'ai choisi comme conditions aux limites pour les équations de continuité une concentration fixe, de $\rho_S \sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$, exprimant le mécanisme de recombinaison des charges en surface. Il s'agit d'une approximation grossière mais en l'absence d'informations sur nos échantillons, faire mieux me semblait entraîner une complexité prématurée. Le tableau 8.1 reprends les paramètres utilisés pour ces simulations.

On observe ainsi qu'après un certain temps la densité de porteurs devient constante dans l'échantillon, ce qui nous permet d'exprimer le courant J_n et donc le courant circulant dans l'échantillon. Cette valeur stable est directement dictée par les conditions au limites et notamment la vitesse de recombinaison en surface des porteurs. Ce qui va distinguer un trou d'un électron, dans l'état de mes connaissances réside principalement dans les valeurs de la mobilité⁸. Ainsi les courants circulant vont être linéaires avec la tension et la pente va être proportionnelle à la mobilité de l'espèce considérée et à la densité injectée, contrôlé par la puissance incidente et la vitesse de recombinaison. On obtient ainsi par exemple une caractéristique intensité–tension comme celle de la figure 8.3 obtenu à partir de ces simulations.

Nous venons de voir le comportement théorique du transport électrique dans ZnSe. Un grand nombre d'inconnues nous empêchent donc de tirer de ces simulations des informations quantitatives. Ces considérations vont néanmoins nous permettre de mieux appréhender les résultats des expériences de mesures intensité–tension sous excitation optique à 3 eV — soit

⁸JONES et al. 1976; RUDA 1986.

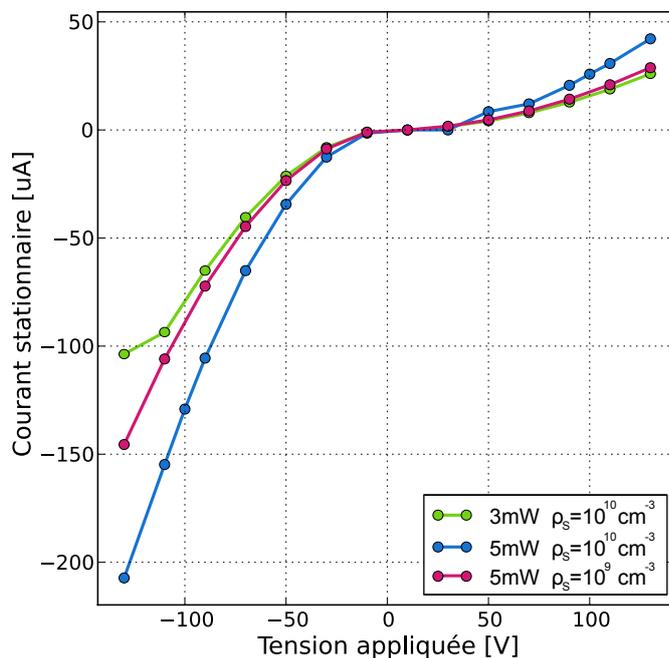


FIGURE 8.3 – Caractéristiques intensité–tension issue des simulations du transport pour différentes excitations optiques et différentes concentrations d’injection ρ_s

405 nm.

8.2 Caractéristiques électriques du Cr: ZnSe sous excitation optique $h\nu > E_{\text{gap}}$

Comme nous venons de le voir, pour ces expériences nous devons être en mesure de déterminer les caractéristiques électriques de nos échantillons pour différentes puissances optiques d’excitation. Le montage expérimental doit donc répondre à cette attente. Les résultats présentés ici sont réalisés avec des échantillons de seconde génération en particulier ceux provenant de l’échantillon MT22 dont le niveau de dopage en chrome est de 10^{18} cm^{-3} . Malheureusement pendant mon travail je n’ai pu réaliser ces expériences pour des dopages plus importants, mais le dopage étant lui aussi un paramètre lors du transport des mesures complémentaires avec d’autres échantillons seront nécessaires.

8.2.1 Montage expérimental

La figure 8.4 montre le montage utilisé lors de ces expériences. J’ai utilisé comme source une diode laser émettant à 405 nm dans un faisceau de 2 mm de diamètre. Un ensemble de lentilles permet de le focaliser sur l’échantillon. Pour connaître la puissance reçue j’ai

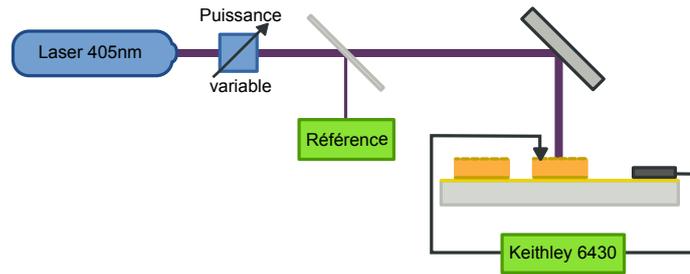


FIGURE 8.4 – Montage expérimental de mesure de caractéristiques IV sous une excitation à 405. Les échantillons correspondent à la dernière génération d'échantillons présentée dans la partie 6.1.2, ils présentent donc une grille métallique en surface.

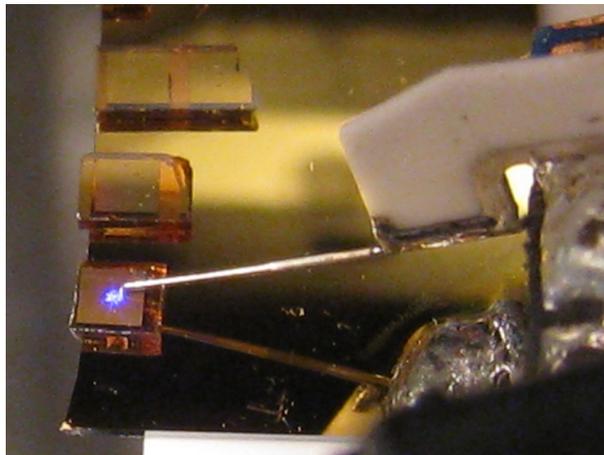


FIGURE 8.5 – Photographie d'un échantillon lors d'une mesure de caractéristiques intensité-tension sous excitation optique à 532 nm. L'électrode supérieure étant une grille le faisceau diffracte et est partiellement visible sur cette image, situé au bout de la micropointe.

utilisé une lame semi-réfléchissante dirigeant une partie du flux vers une diode silicium. Un montage de polariseurs croisés permet de faire varier la puissance de sortie de la diode. On contrôle ainsi la puissance reçue sur l'échantillon. Un calibrage préliminaire est nécessaire pour déterminer la part du faisceau prélevée vers la diode silicium.

Pour la mesure des caractéristiques électriques j'ai utilisé deux montages distincts, tous deux utilisant une mesure par micropointe comme le montre la photographie 8.5. La pointe permet de connecter l'électrode supérieure avec le circuit électrique, l'électrode inférieure étant maintenue par une colle conductrice sur le support, ici du silicium recouvert d'or, qui sert de masse électrique. Le premier montage utilise un sourcemètre KEITHLEY 6430 à la fois comme générateur de tension continue (jusqu'à 200 V) et comme ampèremètre sensible, capable de mesurer de faibles courants jusqu'à la centaine de picoampères. Un second montage utilise un générateur de haute tension SRS PS325 couplé avec un hacheur BELHKE HTS31 comme j'ai déjà pu le présenter dans le paragraphe 6.11 à la page 103.

J'ai été confronté dans ces mesures à des faibles courants, pour détecter une éventuelle

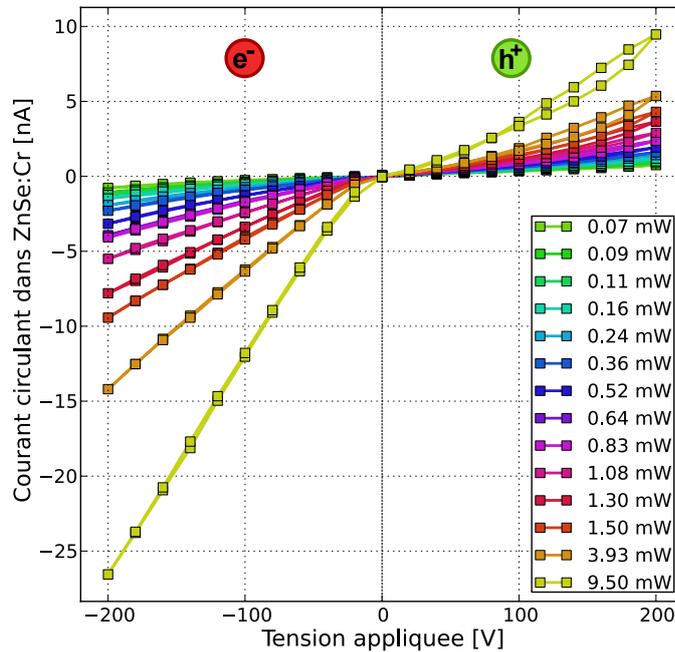


FIGURE 8.6 – Mesures de caractéristiques intensité-tension pour différentes puissances d'excitation optiques à 405 nm appliquées sur l'échantillon MT2242.

hystérésis, notamment au début des mesures où des charges parasites peuvent être présentes, j'ai réalisé des mesures cycliques avec une montée en tension, jusqu'à la tension maximale puis une descente jusqu'à la tension minimale, généralement de 200 V à -200 V et finalement un retour à tension nulle.

8.2.2 Résultats expérimentaux

Mesures à basses tensions

Je vais détailler ici deux types de résultats, chacun obtenu pour les deux gammes de tension. Dans le premier cas, avec le sourcemètre KEITHLEY 6430, la précision sur le courant est importante. Avec cette source, j'ai travaillé en continu, pour chaque mesure j'ai pu ainsi enregistrer une évolution temporelle du courant circulant dans l'échantillon. Les résultats présentés ici sont les moyennes sur ces enregistrements, l'écart-type des mesures reste très faible, inférieur à la centaine de picoampères.

Ainsi la figure 8.6, présente une série de mesure sur l'échantillon MT2242 dont le dopage en chrome est de 10^{18} cm^{-3} . On observe deux comportements en fonction du signe de la tension appliquée. Par convention, l'électrode inférieure sert de masse. Ainsi pour des tensions positives, le courant est attribuable au transport des trous, et inversement pour les tensions négatives, ce sont les électrons qui sont entraînés.

On observe sur cette mesure que le comportement électrique n'est pas celui donné par

la loi de MOTT–GURNEY que j’ai évoqué précédemment (voir § 8.1.2). Dans le cas des électrons, on observe une variation linéaire du courant avec la tension ; l’allure générale des courbes correspond plus à nos résultats de simulation présentés à la figure 8.3. Cependant, on peut noter qu’il y a également un grand écart dans les courants attendus. Notre simulation prévoit des courants de l’ordre de la centaine microampères alors que l’on observe sur ces mesures des courants de l’ordre de la dizaine de nanoampères. Cet écart peut s’expliquer en ajoutant dans notre modèle un terme de mobilité plus faible, d’un facteur 10^4 , qui provient d’un mécanisme de piégeage des porteurs. L’origine de ces niveaux peut être diverse : il peut s’agir d’impureté proche des bandes de conduction et de valence ou le chrome lui-même.

Pour une même tension en absolu, on remarque que le courant dû aux électrons est plus important que le courant dû aux trous. Il s’agit ici du reflet de la plus grande mobilité des électrons par rapport aux trous⁹ — $\mu_n = 530 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ et $\mu_p = 110 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Comme nous l’avons vu le courant total dans l’échantillon est proportionnel à la densité de porteur injecté par la mobilité de ces porteurs. Cependant nous ne connaissons pas les vitesses de recombinaisons à la surface de nos échantillons, ce qui ne permet pas l’extraction de ces informations. Le rapport des mobilités théorique de 4.8 est du même ordre de grandeur que le rapport des pentes provenant de nos mesures, environ 3. L’écart peut être expliqué par une différence dans les vitesses de recombinaison en surface des trous et des électrons, et également par une différence des mobilités dans notre cas, puisque le dopage en chrome doit avoir une influence — directe ou indirecte car il peut créer des impuretés ou des défauts supplémentaires comme des atomes interstitiels.

Les courants obtenus sont particulièrement faibles, au maximum, *ie* dans les meilleures conditions d’excitation et à la plus haute tension, on atteint un courant de quelques dizaines de nanoampères et il s’agit du comportement général des échantillons issus de MT22. Ce qui ne représente pas une grande avancée par rapport à nos mesures préliminaires (voir le chapitre 4). Ici encore, comme dans le cas de l’expérience de photo-conductivité, nous sommes confrontés au problème du faible volume d’interaction de la lumière avec le matériau. L’excitation optique n’agit que sur les premiers micromètres de l’échantillon. Certes elle permet de créer des charges mais la proximité de la surface, région de pièges importants limite l’efficacité de l’injection.

J’ai manqué d’une source plus importante d’échantillons de ZnSe et Cr:ZnSe, une étude comparative entre des échantillons non-dopés et dopés à différents niveaux aurait permis probablement d’étudier d’avantage l’influence du dopage en chrome sur le transport dans ce semi-conducteur.

Mesures à hautes tensions pulsées

Pour poursuivre ma description, je vais vous présenter les résultats obtenus pour de hautes tensions. Comme j’ai déjà pu le dire, nous avons mis en place pour éviter les problèmes de fatigue des échantillons un montage permettant d’appliquer des impulsions courtes (quelques

⁹JONES et al. 1976 ; HEATONIII et al. 1972.

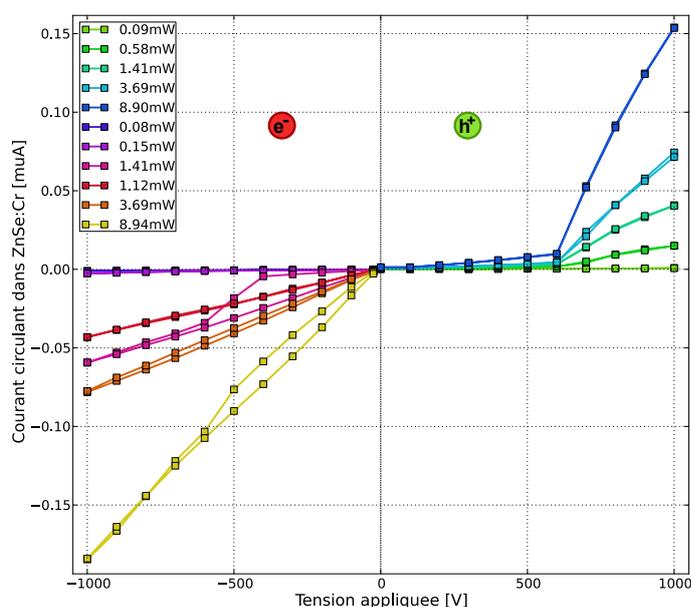


FIGURE 8.7 – Mesures de caractéristiques intensité-tension pour différentes puissance d’excitation optique à 405nm dans la gamme des hautes tensions. L’échantillon MT2232 est utilisé ici.

millisecondes) de hautes tensions à l’échantillon.

La figure 8.7 montre les mesures réalisées à hautes tensions. Encore une fois, les tensions négatives correspondent à un transport d’électrons et les tensions positives à un transport des trous. La première différence avec les mesures à basse tension est l’existence pour le transport des trous d’un seuil à 600 V, soit un champ électrique moyen de 12 kV cm^{-1} . Ce seuil comparable à celui obtenu pendant les expériences préliminaires n’est pas présent pour le transport des électrons, mais il existe dans leur cas un phénomène d’hystérésis plus important.

L’origine de ce seuil pour les trous n’est pas décrit dans le modèle simple que j’ai présenté précédemment. La position de ce seuil ne varie pas avec la puissance optique incidente. Ainsi la principale dépendance de ce seuil est le champ électrique appliqué. Mais il est difficile de déterminer totalement l’origine de ce mécanisme. Un processus d’ionisation du chrome peut être envisagé, mais sans expérience complémentaire à différents niveaux de dopage il est difficile de le confirmer.

8.3 Conclusion

Nos études de l’injection optique à 405 nm n’ont pas permis d’aboutir à des avancés dans le contrôle de l’injection. Ce type d’excitation a l’avantage de permettre de sélectionner le porteur qui va être entraîné par le champ électrique. Mais bien que j’aie travaillé à améliorer

les processus de fabrication, il me faut préciser que la diversité des échantillons (les variations en qualité, en dopage, *etc*) est un frein important pour bâtir une description solide des mécanismes de transport dans Cr:ZnSe.

En revanche, ces mesures ont permis d'appréhender plus complètement le comportement électrique du Cr:ZnSe et en particulier nous ont permis de réaliser un banc de mesure performant tant dans le régime continu que dans le domaine des hautes tensions impulsionnelles. Avec nos mesures nous avons pu mettre en évidence la présence probable de niveaux de pièges qui viennent diminuer la mobilité des porteurs et donc diminuer la conduction. L'origine de ces pièges n'est pas sûr, ils peuvent provenir d'impuretés supplémentaires ou du chrome lui-même.

Nous avons vu au chapitre précédent avec les mesures de photo-conductivité que les meilleurs rendements de conversion photo-électriques sont obtenus pour des longueurs d'onde inférieures au gap, ce sera l'objet du prochain chapitre. Mais nous verrons qu'en exploitant les propriétés optiques du chrome, notamment en utilisant les réactions liées aux transferts de charges dans Cr:ZnSe, les mécanismes d'excitation et de transport électronique deviennent beaucoup plus complexes encore.

Chapitre

9

Émission infrarouge exaltée par champ électrique

Sommaire

9.1 Montage expérimental de photoluminescence sous champ électrique	138
9.2 Émission sous champ pour une excitation optique $h\nu > E_{\text{gap}}$. . .	140
9.2.1 Contexte expérimental	140
9.2.2 Interprétation des résultats	143
9.3 Émission exaltée sous champ pour une excitation optique pour $h\nu < E_{\text{gap}}$	145
9.3.1 Photoluminescence induite par une excitation à 532nm	145
9.3.2 Excitation électrique sous haute tension pulsée	148
9.3.3 Caractéristiques intensité–tension–émission	157
9.4 Conclusion	165

LOGIQUEMENT après avoir étudié plus précisément l'influence de la lumière sur le comportement électrique du Cr:ZnSe, nous avons envie de connaître les effets de ces excitations lumineuses et électriques au niveau de l'émission infrarouge. Ce sera la préoccupation première de ce chapitre. Nous venons de voir qu'une excitation à 405 nm est une situation très favorable pour l'interprétation des résultats d'expériences. Nous verrons en revanche que l'émission infrarouge dans cette situation est plus délicate.

Mais avant d'entrer dans les détails, je me dois de préciser un peu mon propos. Le titre de ce chapitre évite d'utiliser le terme d'électroluminescence. Au sens strict, l'émission électroluminescente doit provenir d'une excitation uniquement électrique or dans les expériences qui vont suivre j'ai utilisé une excitation à la fois optique et électrique pour obtenir cette émission. Plus précisément, je vais vous présenter comment le champ électrique appliqué au Cr:ZnSe va permettre d'augmenter une émission photoluminescente. Il s'agit au sens strict donc d'une exaltation de la photoluminescence par un champ électrique. Par la suite, j'appellerai *excès de luminescence* ou EPL la différence entre le signal d'électro-photo-luminescence et le signal de photoluminescence. Après cette précision, je vais profiter de cette introduction pour présenter le montage expérimental qui va servir de base à ces expériences.

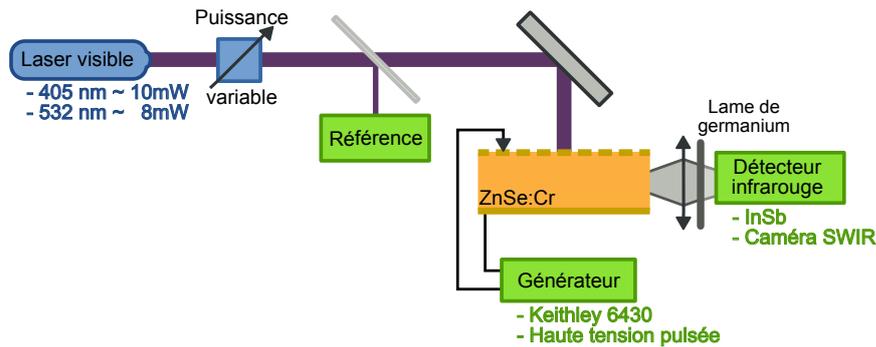


FIGURE 9.1 – Schéma de principe des expériences d'émission sous excitations optiques et électriques, l'excitation optique provient de différents laser visible dont la puissance maximum est indiquée, un dispositif optique permet de faire varier la puissance. Une diode silicium est utilisée pour connaître la puissance reçue par l'échantillon. L'excitation électrique est appliquée par une micropointe reliée à un générateur de haute tension ou un KEITHLEY 6430 . La détection se fait principalement par une caméra CEDIP capable de mesurer entre 0,8 et 2,6 μm ; une lame de germanium permet de limiter la bande spectrale de la caméra entre 1,7 et 2,6 μm soit pour la moitié de la bande d'émission du chrome dans ZnSe.

9.1 Montage expérimental de photoluminescence sous champ électrique

Il s'agit ici d'une description sommaire du montage, qui n'est qu'une évolution supplémentaire du montage que j'ai présenté dans le chapitre précédent. Le point le plus important est l'ajout d'un moyen de mesure de l'émission infrarouge provenant de l'échantillon. La figure 9.1 montre un schéma de ce montage et la photographie 9.2 vous présente une des configurations que j'ai pu utiliser pendant mon travail.

Ce montage se veut polyvalent, pour s'adapter à différentes sources d'excitation et différents moyens de mesure. Il s'agit donc du schéma directeur des nombreuses expériences que j'ai pu réaliser. L'excitation électrique provient au choix de deux sources, soit un source-mètre KEITHLEY 6430 limité à 200 V mais permettant de mesurer de faibles courants (jusqu'au picoampère), soit un générateur de haute tension SRS PS325 capable d'appliquer des tensions de 2,5 kV mais dans ce cas le courant est mesuré via une résistance en série par un multimètre KEITHLEY 2000 (courant supérieurs au microampère). Pour réaliser un montage de haute tension pulsée dont nous avons déjà parlé, j'utilise un hâcheur haute tension BEHLKE HTS31 commandé par un créneau de tension.

Il est bon de noter que la caméra infrarouge est un outil de mesure qualitatif. Le transformer en un moyen de mesure quantitatif exige un effort de caractérisation important, que je n'ai pas cherché à fournir car il sortait du cadre de mon travail. Je ne présente donc pas de mesures précises du flux émis par l'échantillon. Il serait bien sûr possible de le faire mais de nombreux paramètres, comme la température interne de la caméra, peuvent influencer une telle mesure. En revanche, si on soustrait deux images issues de la caméra, par exemple une

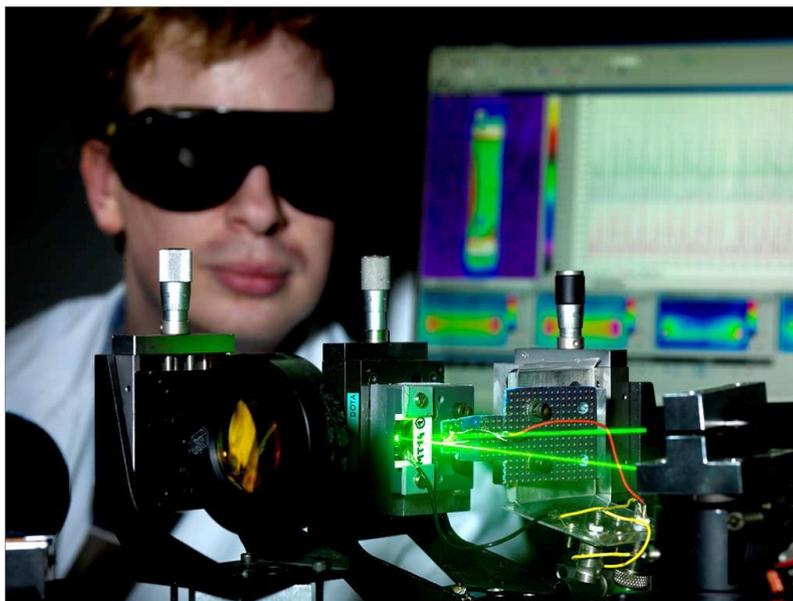


FIGURE 9.2 – Photographie du premier montage expérimental d'émission sous excitation optique et électrique. On peut distinguer des échantillons de seconde génération, provenant de la plaquette MT14 sous l'excitation d'un laser à 532 nm, une lentille de ZnSe sert d'optique de collection vers la caméra. L'électrode sur l'échantillon étant partiellement réfléchissant on observe deux faisceaux laser.

image de l'échantillon sans excitation optique et une image avec excitation, l'image produite indique bien l'émission infrarouge supplémentaire. Les pixels sont des détecteurs linéaires, ou du moins dans le cadre de mon utilisation, c'est-à-dire loin de leur saturation, et donc cette différence d'image vient éliminer les éventuelles variations de réponse d'un même pixel. De plus si ces images sont prises dans le même contexte optique — en terme de bruit infrarouge ambiant —, c'est-à-dire pour deux images consécutives sur un même enregistrement, il est alors possible d'éliminer les variations lentes du signal. Il s'agit d'un excellent moyen de visualisation et de détection dans l'infrarouge, j'en profite pour remercier l'équipe DOTA/ERIO de l'ONERA pour m'avoir prêté à plusieurs reprises leur caméra infrarouge. Pour passer à une mesure rapide ou quantitative le détecteur mono-élément s'impose.

La difficulté du travail dans l'infrarouge provient du fond ambiant toujours présent à température ambiante. Dans les expériences de ce chapitre, il nous faut un moyen de distinguer les origines du signal infrarouge mesuré. La caméra permet comme je viens de le dire de réaliser une soustraction entre les images d'un même enregistrement. Ainsi pour s'affranchir du fond ambiant, on peut réaliser une acquisition préliminaire qui servira à éliminer par soustraction cette contribution indépendante de la mesure.

Dans le cas d'une excitation électrique impulsionnelle, on peut aller au-delà. En choisissant un créneau de commande de la haute tension égale au temps d'intégration de la caméra et en synchronisant ces deux signaux, on peut enregistrer les images uniquement quand la tension électrique est appliquée sur l'échantillon. Pour s'affranchir encore des variations du

fond, ainsi que des variations de la puissance incidente provenant des diodes lasers, il est possible en utilisant une cadence d'enregistrement double de la cadence d'excitation électrique d'obtenir un film dont une image sur deux est synchrone avec l'excitation électrique et l'autre image correspond à une mesure du « fond » ou du signal sans cette excitation électrique. La différence de ces images successives nous permet de nous affranchir de tous les autres signaux infrarouge en dehors de ceux produit par l'excitation électrique. On suppose bien évidemment que les variations du fond ambiant infrarouge ou des sources d'excitation optique varient plus lentement que la période d'acquisition, ce qui est vrai au premier ordre. Dans la suite de ce chapitre, j'utiliserai cette méthode d'acquisition différentielle pour extraire le signal infrarouge provenant uniquement du champ électrique.

Pour ces expériences, nous avons utilisé les échantillons issus des processus de fabrication les plus récents. Il s'agit donc d'échantillons de 2×2 mm, sur chaque face ils comportent des grilles métalliques servant d'électrodes. Ces grilles sont percées d'un réseau de trous circulaires comme nous l'avons vu dans le paragraphe 6.1.2 à la page 93. L'excitation lumineuse pourra donc exciter le chrome.

9.2 Émission sous champ pour une excitation optique $h\nu > E_{\text{gap}}$

Parvenir à mesurer un signal d'émission infrarouge lors d'une excitation à 405 nm a longtemps été un objectif. Malheureusement comme nous l'avons vu dans les deux chapitres précédents, pour ce régime d'excitation à énergie supérieure à celle du gap, le volume d'interaction de la lumière est faible, de l'ordre de quelques micromètres (correspondant à l'épaisseur de peau) et les courants générés par ces excitations restent très faibles. Malgré tout ce régime est le plus simple à notre disposition, le modèle du transport est beaucoup plus clair et nous avons donc tenté d'obtenir une émission infrarouge.

Cependant, cela n'a pas été aussi simple comme j'ai pu souvent le remarquer en travaillant avec le Cr:ZnSe. Mes tentatives ont cependant porté quelques fruits et je vais présenter ces résultats dans cette partie.

9.2.1 Contexte expérimental

Pour parvenir à mesurer une émission infrarouge, j'ai dû changer quelque peu le montage expérimental précédent. J'ai déjà pu l'évoquer, la position du point focal du laser sur l'échantillon est un élément important. Lors d'une focalisation au centre de la grille, le signal de photoluminescence est comme nous avons pu le voir précédemment, plus faible. En éclairant sur le bord de l'échantillon, on s'affranchit de la transmission de l'électrode et on peut donc augmenter ce signal — d'un facteur 3 environ —, mais on peut également éclairer partiellement la facette clivée de l'échantillon. La tache sur l'échantillon est étendue sur environ 0,4 mm dans le cas de ce laser. En fonction de l'orientation du laser, une partie du faisceau peut donc éclairer la tranche de l'échantillon. C'est dans cette configuration particulière,

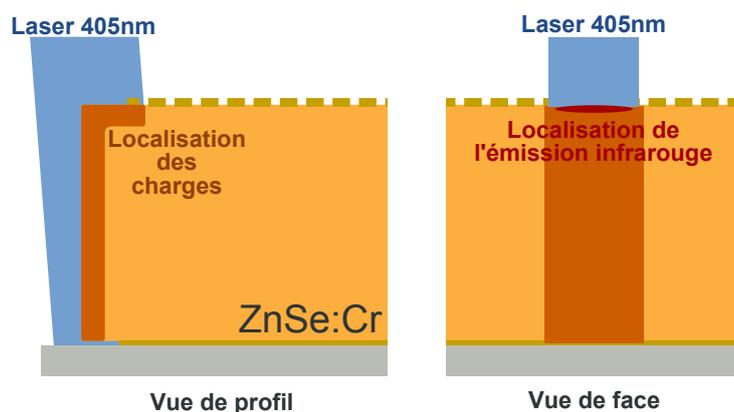


FIGURE 9.3 – Schéma du montage de l'émission infrarouge sous excitation à 405nm et excitation électrique à -1800V, la vue de face indique la zone de l'émission infrarouge, sur la vue de profil on peut voir la localisation des charges créées par le faisceau laser.

certes plus complexe à interpréter, que j'ai pu obtenir une émission infrarouge lors de l'application d'un pulse de haute tension d'environ 1800 V — soit en considérant un champ moyen sur l'épaisseur de l'échantillon de 36 kV cm^{-1} et donc au-dessus du seuil de dommage du ZnSe. La figure 9.3 décrit ce montage.

Ces mesures ont été réalisées avec un filtre en germanium, et compte tenu de la bande spectrale de la caméra, cette émission est dans la bande spectrale de 1,7 et 2,6 μm , ce qui correspond bien à une partie de la bande d'émission du chrome dans ZnSe.

Les images de la figure 9.4 présentent cette émission pour trois puissances d'excitation optique. Ces images ont été obtenues avec un temps d'intégration de 2 ms à une cadence de 25 Hz. J'ai utilisé la méthode d'acquisition décrite au paragraphe 9.1 qui nous permet de ne visualiser que le signal infrarouge produit par l'excitation électrique.

Comme je l'ai rappelé une partie du faisceau laser éclaire la facette clivée de l'échantillon, il y a donc une émission photoluminescente sur cette zone comme le montre la première image de la figure 9.4. En revanche, sur les images suivantes, notamment pour des puissances importantes on peut observer une zone de valeurs négatives sur la photoluminescence sous champ électrique. Ce qui signifie que pendant l'excitation électrique, il y a eu une diminution de l'intensité infrarouge émise par rapport à la photoluminescence. On voit également apparaître des pics d'émission infrarouge intense à la surface de l'échantillon. La figure 9.5 montre les profils d'émission à la surface de l'échantillon. Comme on peut le voir il y a deux points très intenses autour des pixels 55 et 80, et on remarque que l'intensité ne change quasiment pas avec la puissance optique incidente. Elle ne diminue que d'un facteur 2 pour une puissance 100 fois plus faible.

Nous devons donc trouver un moyen d'expliquer ces deux phénomènes : la diminution de l'émission infrarouge photoluminescente et l'apparition de ces pics très intenses et très localisés. Avant toutes choses je vais préciser que ces pics n'apparaissent que pour de très

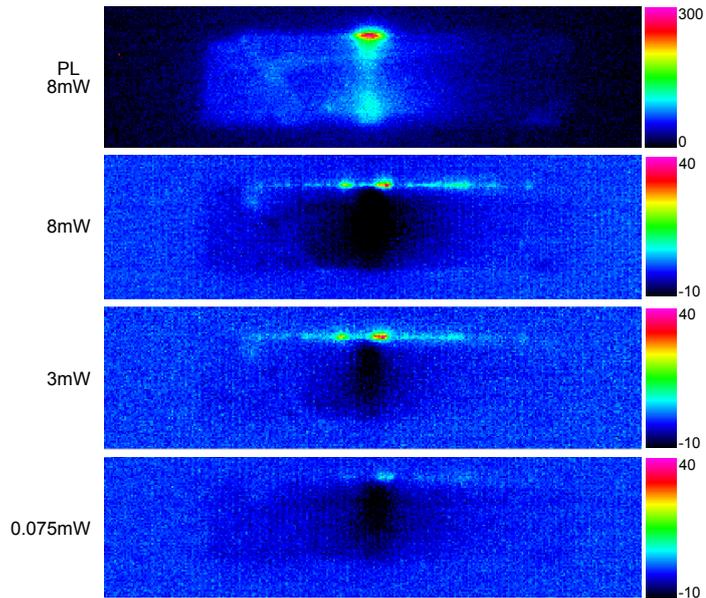


FIGURE 9.4 – Images de l'émission infrarouge à 405nm, la première présente le signal de photoluminescence obtenu à 8 mW lorsque le faisceau du laser est placé sur la face clivée. Les trois images suivantes, réalisées sous un champ électrique moyen de $\sim 36 \text{ kV cm}^{-1}$ illustrent l'émission pour trois puissances incidentes différentes obtenue par différence d'image (voir § 9.1), ce qui permet de ne mesurer que l'émission due à l'action du champ électrique.

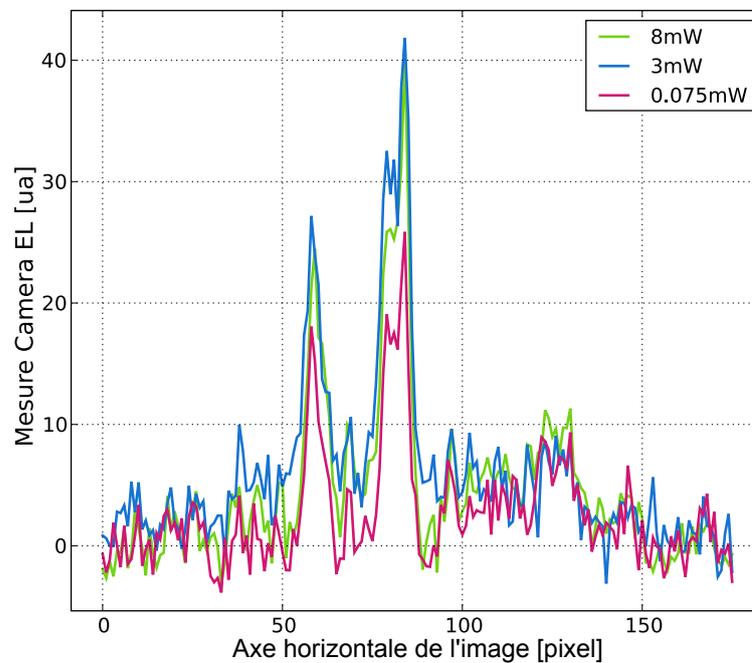


FIGURE 9.5 – Profils de l'émission infrarouge de l'échantillon MT2443 sous haute tension ($\sim 36 \text{ kV cm}^{-1}$) et avec une excitation à 405 nm du bord de l'échantillon

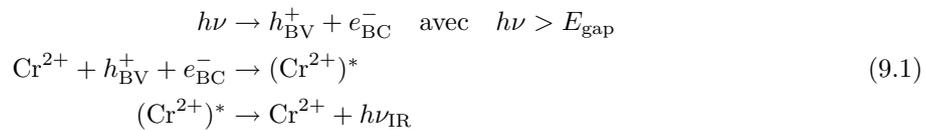
hautes tensions, je ne les ai vu apparaître qu'à partir de 1 800 V et ils sont clairement visibles pour 1 900 V sur ces images. C'est peut-être une des plus grosses lacunes de cette mesure, je ne l'ai observée que pour deux échantillons, dans un contexte expérimental difficile et pour de très hautes tensions, proches de la limite de claquage du cristal de ZnSe. Malgré tout, il s'agit d'une information que j'ai jugée importante pour mon travail de thèse.

9.2.2 Interprétation des résultats

Précisons quelque peu ce qui se produit lors de ces expériences. En éclairant à 405 nm les photo-porteurs sont créés sur une faible profondeur — de l'ordre de quelques microns. Lorsque l'éclairement est localisé sur la face supérieure, au milieu de l'électrode, ils sont donc situés dans cette zone d'absorption, en dessous de l'électrode et il reste une grande zone isolante correspondant au reste de l'épaisseur de l'échantillon (environ 495 μm). L'impédance du système est peu perturbée par cet apport de charge. Mais lorsque l'éclairement est localisé sur la facette clivée de l'échantillon, cette zone d'absorption sert de lien entre les électrodes. Il se crée donc une zone riche en porteurs libres et produit donc une zone où la conduction de surface est grande par rapport à la conduction de volume — qui reste non-éclairé et donc avec une grande résistance.

Nous avons vu au chapitre précédent que la conduction dans ZnSe était probablement limité par l'existence de pièges dans le gap, qui diminuent la mobilité. On peut cependant supposer qu'il y a un flux de photon suffisant pour saturer ce piègeage, ce qui permet d'expliquer qu'un éclairage sur la face latérale, qui relie donc les deux électrodes, vient créer une région de plus forte mobilité. Si les pièges sont saturés, ils ne gênent plus le transport électronique.

La photoluminescence est produite par les photo-porteurs qui en se recombinant transfèrent une partie de leur énergie au chrome qui à son tour en revenant à l'équilibre émet un photon. Ce mécanisme est résumé par les équations suivantes, que nous avons déjà rencontrées à plusieurs reprises :



Si on applique un champ électrique, la paire électron-trou va donc être séparée, chaque porteur étant entraîné vers une électrode différente. En éclairant la facette, on crée donc une zone de conduction dans laquelle les charges vont circuler, ce qui produit un photo-courant. Mais ce mécanisme va également diminuer les recombinaisons électron-trou et diminuer par la même occasion l'émission infrarouge, observée sur la figure 9.4. En résumé, le champ électrique en agissant sur les charges perturbe les mécanismes d'émission, les diminue sur la facette de l'échantillon, et les augmentent proche de la cathode.

Maintenant on remarque avec les profils que les zones d'émission sont très localisées. On

peut difficilement utiliser la recombinaison des électrons et des trous pour expliquer cette émission, les porteurs n'ont pas de raison de s'accumuler en ces points. Il est possible cependant que le champ électrique ne soit pas uniforme dans tout le cristal. Ces points d'émission sont stables si on déplace légèrement le laser. Il semble que ce soit une émission très localisée, probablement à la surface du cristal. Il est possible d'avancer diverses explications pour comprendre ce point. Les électrodes sont constituées de grilles métalliques et le bord de ces électrodes présente donc des irrégularités, on peut donc penser qu'il y a un effet de pointe électrostatique qui crée une région de fort champ en surface. La surface des échantillons n'est pas parfaite, il est également possible d'envisager un défaut localisé qui entraîne un effet de pointe. Quoi qu'il en soit, ce mécanisme provient peut-être plus du montage expérimental que d'une propriété intrinsèque du Cr:ZnSe.

Supposons pour l'instant qu'il s'agisse d'un défaut qui produit un champ électrique intense en surface et où les électrons sont donc fortement chauffés. On peut donc penser que dans ce cadre l'émission pourrait provenir d'une excitation par impact comme dans le modèle du $\text{Fe}^{2+}:\text{InP}$ que nous avons vu précédemment (voir § 3.2.1 page 45). On peut justifier qualitativement ce point à partir de la figure 9.5, les points d'émission sont peu sensibles à une variation de la puissance optique d'excitation, même une puissance réduite de deux ordres de grandeurs, j'ai pu observer cette émission avec une intensité diminuée de moitié. Ce point suggère une indépendance de l'émission avec l'injection optique, alors que le champ est lui un paramètre crucial. Bien que réconfortant cet élément n'est pas une preuve complète et des mesures complémentaires seront donc nécessaires.

Ainsi la voie de l'électroluminescence sous une excitation à 405 nm ne semble pas être une solution efficace. Le peu de résultats et le fait qu'ils se basent éventuellement sur des défauts de fabrication n'a rien d'engageant.

En revanche, cette expérience relance l'intérêt d'une étude en surface de l'excitation optique. En effet, dans cette configuration, il est possible par une excitation optique de créer un canal de conduction qui sert au transport électronique. Pour vérifier la présence des niveaux de pièges il est possible de réaliser une expérience complémentaire. En éclairant l'échantillon avec une seconde source accordable en longueurs d'onde et pour des énergies d'excitation inférieures au gap, il va être possible de libérer les charges sur les niveaux de pièges et donc de favoriser la conduction. De plus la longueur d'onde d'excitation va nous renseigner sur la position de ces pièges dans le gap, on pourra donc identifier les éléments responsables de cette diminution de la mobilité. Cette expérience n'a pas été réalisée, il s'agit d'une piste intéressante pour améliorer notre compréhension des mécanismes de transports dans Cr:ZnSe.

Comme nous l'avons vu précédemment, en parlant du rendement de conversion électro-optique (voir § 7.2.4 page 118), ce n'est pas la seule voie d'excitation optique à notre disposition. J'ai donc poursuivi ces expériences avec une excitation à des énergies inférieures au gap, notamment à 532 nm. Cependant, alors qu'avec le mécanisme précédent l'injection proche d'une électrode permettait un transport unipolaire plus simple, en excitant le chrome dans le volume, nous allons être confrontés à un mécanisme plus complexe mettant en jeu

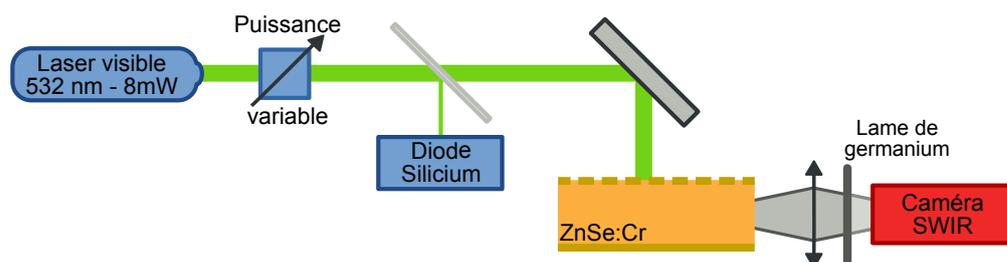


FIGURE 9.6 – Montage expérimental pour l'étude de la photoluminescence, Une densité optique variable permet de contrôler la puissance du laser et un détecteur silicium calibré permet de connaître la puissance reçue sur l'échantillon. La caméra infrarouge CEDIP permet d'imager la facette clivée de l'échantillon et mesurer une partie du flux émis par l'échantillon. Une lame de germanium permet de limiter la bande spectrale de la caméra entre 1,7 et 2,6 μm .

trois espèces.

9.3 Émission exaltée sous champ pour une excitation optique pour $h\nu < E_{\text{gap}}$

À une longueur d'onde de 532 nm supérieure à la longueur d'onde de coupure du ZnSe, il est possible de tirer partie des mécanismes de photo-excitation du chrome. Rappelons que l'équipe de MIROV a été capable de réaliser un laser infrarouge à base de Cr:ZnSe en utilisant ces mécanismes d'excitation du chrome¹. Il s'agit donc d'une voie possible de travail que nous avons voulu explorer.

9.3.1 Photoluminescence induite par une excitation à 532nm

Intéressons-nous dans un premier temps au seul mécanisme de photoluminescence infrarouge. Pour cela nous avons utilisé une source diode laser émettant à 532 nm à une puissance maximale d'environ 8 mW. Ce laser est donc capable d'exciter le chrome selon les deux réactions permettant la génération d'une paire électron-trou (voir les équations 7.3 et 7.4 à la page 7.3 à la page 110). En effet la longueur d'onde de 532 nm correspond à une énergie de photon de 2,3 eV qui est supérieure aux énergies d'excitation requises pour ces réactions, 1,9 eV et 0,9 eV données dans la littérature².

Nous avons donc un moyen simple et polyvalent pour observer la photoluminescence infrarouge du Cr:ZnSe pour différentes puissances d'excitation. La figure 9.7 présente des images mesurées par la caméra CEDIP pour différentes puissances. Pour simplifier leur interprétation, j'ai soustrait une image moyenne du fond infrarouge ambiant de ces images, si bien qu'elles montrent uniquement l'émission infrarouge des échantillons due à l'excitation

¹GALLIAN et al. 2005b.

²GODLEWSKI et al. 1980.

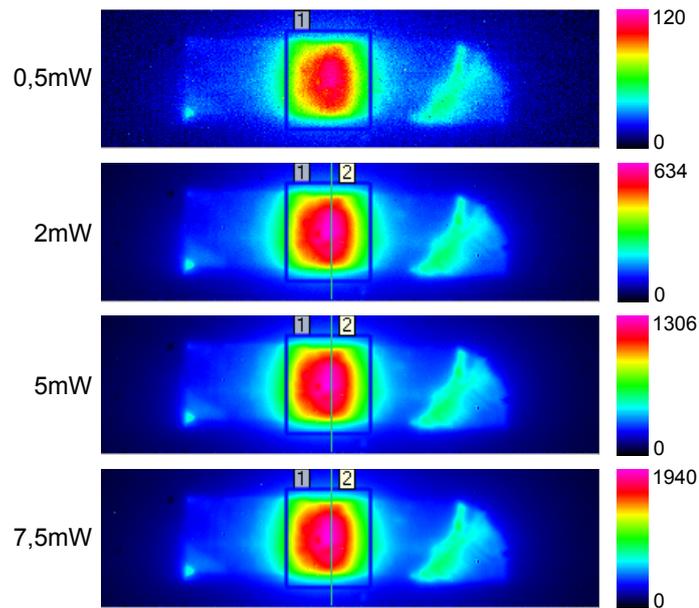


FIGURE 9.7 – Images de l'émission infrarouge de l'échantillon MT2453 pour différentes puissances d'excitation à 532 nm. Il s'agit uniquement de l'émission photoluminescence, le fond infrarouge ambiant a été soustrait de ces images. Pour aider à la lecture, les échelles de couleurs ont toute la même origine, mais le maximum correspond au pixel le plus lumineux dans l'image.

à 532 nm. L'échelle de couleurs est différente pour chaque image, le maximum correspond au pixel le plus intense sur l'image. Les images montrent, comme prévu, une émission dans toute la profondeur de l'échantillon à l'endroit où le laser est focalisé et deux zones supplémentaires, une dans le coin en bas à gauche et une plus étendue sur la droite de l'échantillon. Ces zones supplémentaires peuvent s'expliquer en considérant des réflexions parasites sur les facettes de l'échantillon, rappelons que le clivage des faces n'est pas parfait, il est fréquent qu'au bord de l'échantillon des éclats se détachent de l'échantillon (voir par exemple la figure 9.9).

On remarque qu'il y a peu de différences notables entre ces images hormis le niveau d'émission. Pour préciser ce point, j'ai tracé les profils d'émission dans la profondeur de l'échantillon correspondant au trait numéroté 2 sur l'image, la figure 9.8 correspond à ces profils. La forme de la courbe est peu modifiée en fonction de la puissance reçue comme le montre le second graphe, qui correspond à la valeur mesurée pour le pixel numéro 40, situé environ au pic de l'émission. Le décrochage autour des pixels 50–55 correspond probablement à un défaut dans l'étalonnage de la caméra. En effet, en déplaçant l'échantillon, on observe que cette zone de plus faible émission reste toujours sur les mêmes pixels, localisés grâce au logiciel d'acquisition, j'en ai conclu qu'il s'agissait d'un artefact de ma méthode de mesure.

On peut cependant conclure à partir de ces mesures que l'émission infrarouge reste bien linéaire vis-à-vis de la puissance incidente, il ne se produit pas de phénomène de saturation de l'émission. Une telle saturation peut se produire pour de hautes puissances si une grande

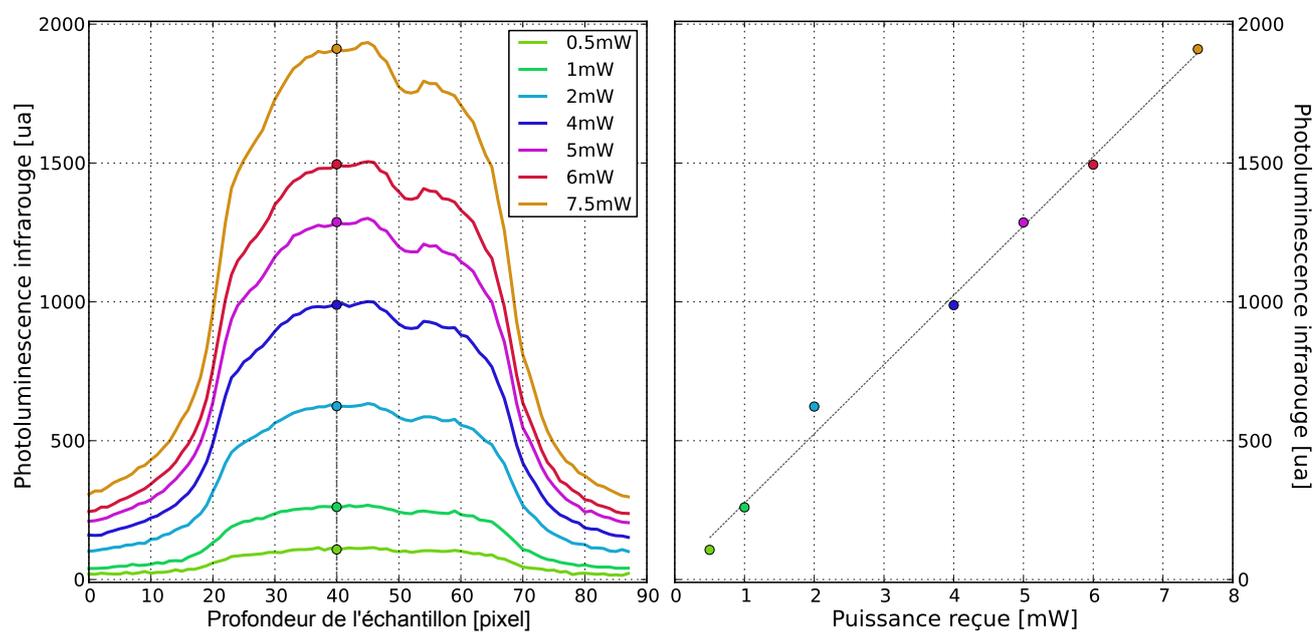


FIGURE 9.8 – Profils d'émission infrarouge pour une excitation à 532 nm, ils correspondent aux données expérimentales issues des images de la figure 9.7 de l'échantillon MT2453. Le second graphe montre la valeur du pixel 40 pour les différentes excitations, on remarque une progression linéaire de l'émission infrarouge avec la puissance incidente.

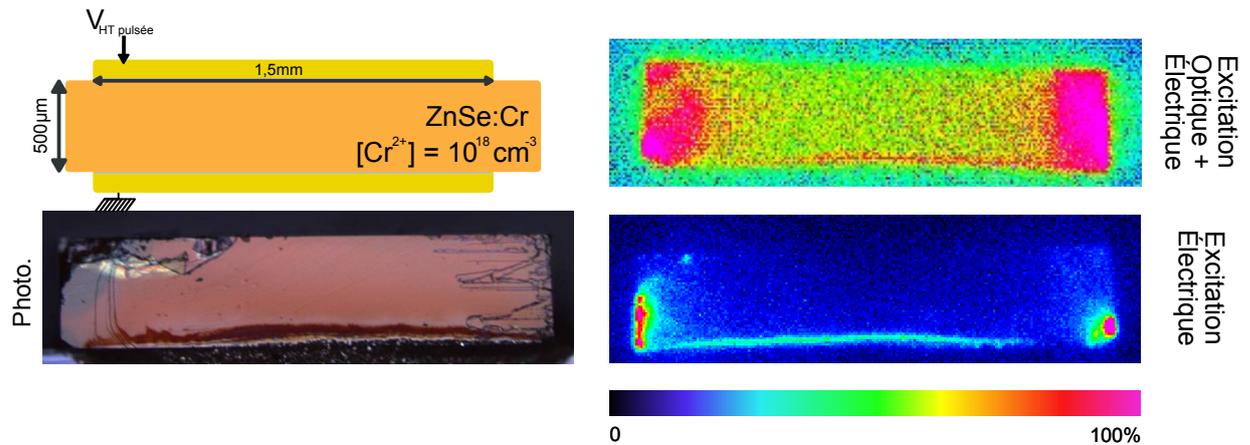


FIGURE 9.9 – Émission infrarouge sous excitations optique à 505nm (diode GaN) et électrique, la première image (en haut à droite) de l'émission provient directement de la caméra, sur la seconde (en-dessous) j'ai soustrait une image du signal de photoluminescence pour ne montrer que l'apport du champ électrique sur le signal infrarouge. La photographie au microscope a été prise après un claquage diélectrique qui a entraîné la marque sombre sur l'échantillon MT1224.

partie des atomes de chromes sont excités par les photons incidents. Dans nos gammes de puissance et de dopage —qui doit, bien évidemment, être un paramètre— il n'y aura donc pas ce genre de problème, ce qui nous sera utile par la suite.

Je réserve l'interprétation de l'origine de cette émission à une prochaine partie. J'y détaillerai notamment les équations de photo-excitation du chrome à l'origine de cette émission.

9.3.2 Excitation électrique sous haute tension pulsée

Nous venons donc de voir le procédé d'excitation optique. Auparavant, dans le paragraphe 6.2.2 à la page 102, je vous avais déjà présenté rapidement des mesures avec une double excitation électrique et optique. Je vais les détailler plus complètement dans cette partie. La figure 9.9 montre les résultats des premières expériences d'électroluminescence. L'excitation optique n'était pas obtenue à partir d'un laser, mais avec une diode électroluminescente de GaN émettant autour de 505 nm — la largeur à mi-hauteur faisant 20 nm. Notons également que l'électrode supérieure n'était pas alors percée de trou, il s'agissait d'un plot continu en chrome/or. L'émission était donc peu localisée et répartie sur l'ensemble de l'échantillon avec l'électrode qui fait écran, au contraire des mesures de photoluminescence que je viens de montrer. Ce qui frappe sur l'image de l'émission électrique sur la figure 9.9 est la localisation de l'émission sur l'électrode inférieure. Je vais détailler ce point dans une première sous-partie.

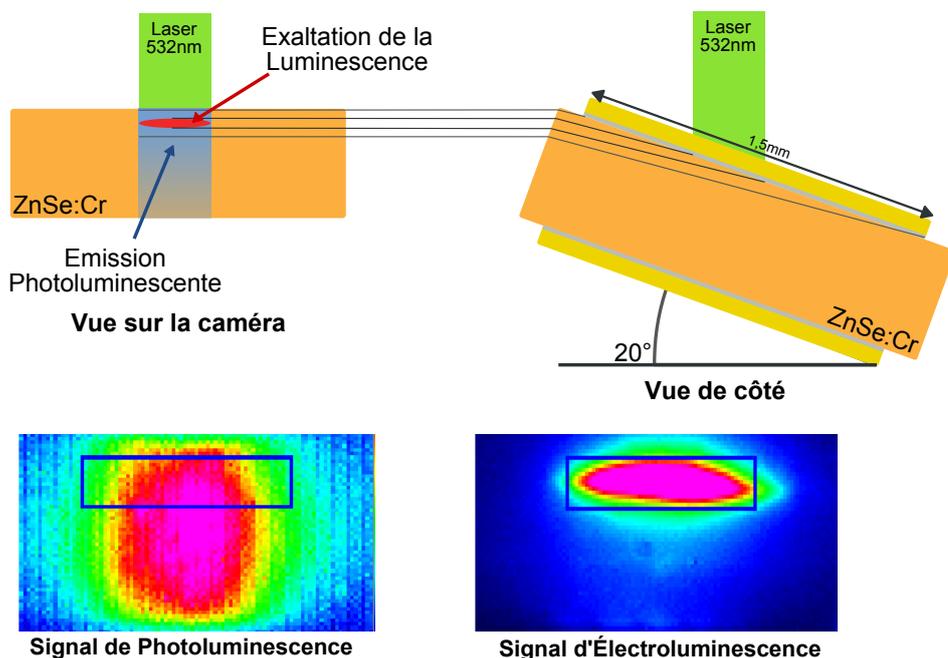


FIGURE 9.10 – Localisation de l'émission infrarouge sous l'électrode métallique de l'échantillon MT2443, le schéma détaille la configuration de la mesure. Une cale d'angle permet d'observer sous l'électrode semi-transparente et permet de situer l'émission à l'emplacement de la tache laser.

Localisation de l'émission

Revenons au montage précédent de la figure 9.1, utilisant un laser à 532 nm, dans ce cas l'éclairage est bien plus localisé sur l'échantillon ce qui facilite la description du phénomène, En inclinant l'échantillon d'un angle de 20° il est possible d'observer directement sous l'électrode métallique.

Par convention l'électrode inférieure est toujours considérée à un potentiel électrique nul. La figure 9.10 a été obtenue pour une excitation de -1000 V alors que la figure 9.9 l'a été pour une tension de 1000 V. Dans les deux cas j'ai utilisé un montage impulsif dont le créneau de haute tension a duré le même temps que le temps d'intégration de la caméra, c'est-à-dire 4 ms.

La figure 9.10 montre les images obtenues par la caméra CEDIP : la première image est l'image brute avec le fond ambiant et le signal de photoluminescence ; la seconde correspond uniquement à l'image de l'émission infrarouge produite par l'excitation électrique, obtenue par soustraction du signal de photoluminescence.

Les images des figures 9.9 et 9.10 ne peuvent être directement comparées de manière quantitative, car elles ont été obtenues sur deux échantillons différents. Mais la localisation de l'émission reste intéressante. L'émission infrarouge provenant de l'excitation électrique se produit dans les deux cas au niveau de l'électrode de plus faible potentiel. J'ai systéma-

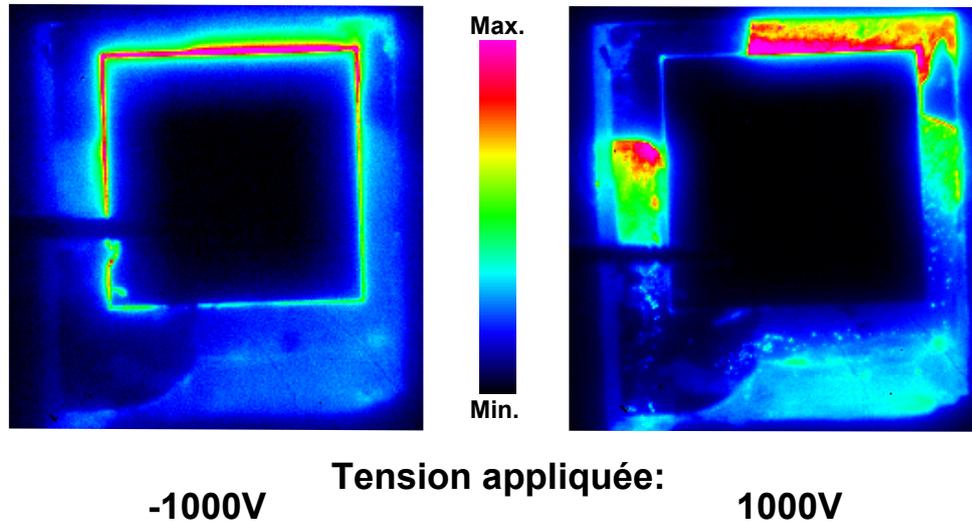


FIGURE 9.11 – Émission infrarouge vue par la face supérieure de l'échantillon MT1243, sur la première image, l'émission provient de l'électrode supérieure, alors que sur la deuxième, l'émission provient de l'électrode inférieure, qui déborde sur une grande partie de la surface de l'échantillon.

tiquement observé ce phénomène. On observe également sur la figure 9.10 que l'émission est localisée précisément à l'emplacement du faisceau laser, le schéma permet de mieux comprendre les images de la caméra.

Vérifions avec un même échantillon cette localisation en fonction de la tension appliquée. La figure 9.11 présente l'échantillon MT1243 vue de dessus lors d'une excitation par une diode à 505 nm, pour deux tensions d'excitation de $-1\,000\text{ V}$ et $1\,000\text{ V}$. On peut ainsi voir clairement dans le second cas que l'émission se produit sur la face inférieure de l'échantillon, celle qui est en contact avec le support — ici du silicium recouvert de 300 nm d'or — et donc celle qui par convention est au potentiel le plus bas.

Nous devons donc expliquer l'origine de cette localisation. Les images provenant des premières expériences d'électroluminescence sont plus difficiles à interpréter en raison de l'étendue de l'éclairage. Je vais donc me baser sur les mesures réalisées avec le laser à 532 nm sur l'échantillon MT2443. Comme nous l'avons vu, l'excitation optique se produit dans l'épaisseur de l'échantillon. La photoluminescence se produit dans l'ensemble du volume excité par le laser. Avant l'application du champ électrique, les atomes de chrome sont excités par le rayonnement à 532 nm, soit dans la bande de transfert de charge du chrome. Il y a donc deux processus d'excitation optique qui peuvent se produire, décrits par les équations représentées dans la figure 9.12, et les mécanismes de recombinaisons consécutifs. Je parlerai par la suite de processus « optiques » pour des mécanismes mettant en jeu le chrome et des photons et de processus « électriques » ceux mettant en jeu le chrome et des porteurs de charges. Cette distinction ne se fait donc que sur les réactifs de ces équations et non sur les produits (voir la figure 9.12).

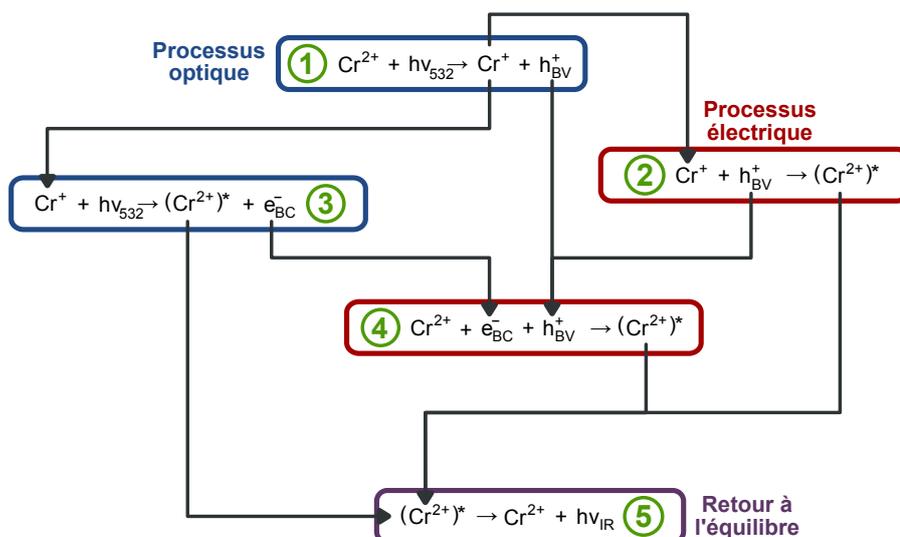


FIGURE 9.12 – Mécanismes d'émission infrarouge pour une excitation à 532 nm, ces équations distinguent les processus optiques, dont les réactifs sont le chrome et un photon, et les processus électriques, dont les réactifs sont le chrome et des porteurs de charges.

Le premier processus de photo-ionisation se produit avec un premier photon incident. Le chrome change alors d'état électrique et devient un Cr^+ et donc porte une charge électrique excédentaire négative (équation 9.12.1). Deux mécanismes s'offrent à lui, soit il capte un trou et retourne ainsi à son état initial — au prix d'une émission d'un photon infrarouge (équation 9.12.2 et équation 9.12.5). Il est également possible qu'il subisse une seconde excitation optique qui va permettre à l'électron piégé de rejoindre la bande de conduction (équation 9.12.3), ce que j'ai déjà évoqué lors du chapitre sur la photo-conductivité. Nous avons donc deux processus concurrents qui peuvent se produire et qui tous les deux entraînent une émission infrarouge que nous pouvons mesurer. Le second chemin, l'équation 9.12.3 produit un électron, ce dernier peut également se recombiner avec un trou. Nous avons vu dans la première partie que le chrome était un bon centre de recombinaison, qui élimine la photoluminescence proche du gap du semi-conducteur, (voir § 2.1.2 page 23). L'équation 9.12.4 représente un des mécanismes possibles de recombinaison des deux charges, il s'agit également du processus produisant l'émission infrarouge pour une excitation optique $h\nu > E_{\text{gap}}$, voir l'équation 9.1.

Après la première réaction, le chrome est porteur d'une charge excédentaire. Cet état dure un certain temps qui dépend de la cinétique de capture d'un trou ou de la cinétique de capture d'un second photon. Malheureusement ces grandeurs nous sont inconnues. Cependant, on peut être sûr que l'application d'un champ électrique va perturber la capture par le chrome d'un trou dans la bande de valence. Le champ électrique va entraîner ces derniers vers l'électrode de plus faible potentiel et donc les processus électriques vont être perturbés.

De plus, la présence des chromes ionisés va agir sur le champ électrique. Ce sont des charges fixes, qui peuvent être considérées comme une densité d'états de charge négative ;

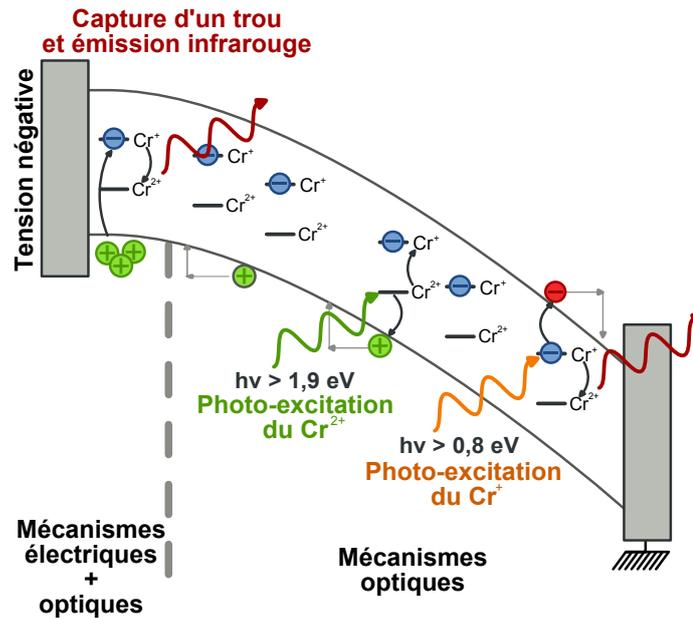


FIGURE 9.13 – Mécanisme de transport pendant l'excitation à 532 nm, les trois mécanismes principaux sont représentés, la photo-excitation du Cr^{2+} et du Cr^+ ainsi que la capture d'un trou par le Cr^+ . Le champ appliqué va entraîner les charges vers les électrodes, ce qui diminue la probabilité de capture d'un trou dans le volume et l'augmente proche de la cathode.

Cr^{2+} étant l'état du chrome au repos, Cr^+ est un état porteur d'un électron excédentaire. La figure 9.13 est la description schématique de cette situation.

Les trous dans la bande de valence sont donc dirigés vers l'électrode de plus faible potentiel et vont se concentrer proche de l'électrode. Dans le volume de l'échantillon, la densité de trous va rester plus faible, rendant le deuxième processus de désexcitation du chrome plus difficile. En revanche, proche de l'électrode la forte densité de trous va augmenter la probabilité du second processus. Le processus 9.12.3, générant un électron dans la bande de conduction lui n'est pas directement modifié par l'application d'un champ, il s'agit d'un processus purement optique qui n'est pas influencé par le champ.

Ce modèle simple permet d'expliquer la localisation de l'émission infrarouge. L'action du champ sur les trous, notamment l'influence sur leur répartition dans le volume, modifie l'équilibre des processus de retour à l'équilibre des atomes de chrome Cr^+ . L'augmentation de la densité de porteurs augmente la probabilité de capture des trous, et donc de l'émission infrarouge résultante, autour de la cathode.

Amélioration du modèle

On peut chercher à détailler plus précisément ce modèle. Pour cela on peut écrire les équations de continuité des différentes espèces dans un volume élémentaire de l'échantillon. Les

trous et les électrons sont entraînés par le champ électrique et le courant de diffusion. Il faut en plus considérer la concentration des chromes Cr^+ présents dans l'échantillon. Les équations suivantes, très similaires aux équations que nous avons vues dans le chapitre précédent, permettent de décrire ce modèle :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{\text{Cr}^+}}{\partial t} &= k_1 N_{\text{ph}} (N_{\text{Cr}^{2+}} - N_{\text{Cr}^+}) - k_2 N_{\text{Cr}^+} p - k_3 N_{\text{ph}} N_{\text{Cr}^+} \\ \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} &= k_1 N_{\text{ph}} (N_{\text{Cr}^{2+}} - N_{\text{Cr}^+}) - k_2 N_{\text{Cr}^+} p - k_4 np \\ \frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} &= k_3 N_{\text{ph}} N_{\text{Cr}^+} - k_4 np \end{aligned}$$

Les équations de photo-excitation du chrome servent à décrire l'évolution des différentes espèces. Les termes k_1 , k_2 , k_3 , k_4 sont les coefficients décrivant la cinétique des réactions. Ainsi dans le cas de la recombinaison d'une paire électron-trou, le taux de recombinaison va être proportionnel à la concentration des deux espèces, soit le produit $k_4 np$. De la même façon pour chacune des réactions chimiques de la figure 9.12 on obtient différents termes de production ou de destruction des trois espèces qui nous intéressent, les électrons n , les trous p et les atomes de chrome chargés N_{Cr^+} , le dopage de l'échantillon étant représenté par $N_{\text{Cr}^{2+}}$. Pour l'excitation optique j'ai fait intervenir un terme de densité de photons présents N_{ph} qui dépend de la puissance incidente du laser et du coefficient d'absorption.

Ces équations dirigent l'évolution des différentes espèces en tout point du cristal et à chaque instant de la simulation. Comme au chapitre précédent il faut leur adjoindre les équations régissant le champ électrique F et le transport des charges :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} &= \frac{p-n-N_{\text{Cr}^+}}{\varepsilon_{\text{ZnSe}}} \\ J_n &= q \left(n \mu_n F - D_n \frac{\partial n}{\partial x} \right) \\ J_p &= q \left(p \mu_p F + D_p \frac{\partial p}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

La difficulté de ce modèle est l'absence d'information sur les paramètres régissant la dynamique des équations, en particulier les termes k_1 , k_2 , k_3 , k_4 sont parfaitement inconnus. Dès lors il n'est pas possible de simuler correctement le comportement du $\text{Cr}:\text{ZnSe}$, on peut uniquement faire des hypothèses sur l'évolution de ces quantités.

On perçoit plus précisément ceci en regardant le profil d'émission mesuré pour chaque tension appliquée, comme sur la figure 9.14. Dans le cas de cette excitation optique $h\nu < E_{\text{gap}}$, l'émission due à l'excitation électrique est localisée proche d'une électrode dans la première dizaine de micromètres sous la surface. De l'autre côté de l'échantillon, qui sert de masse, on remarque que le signal infrarouge varie peu avec la tension appliquée. Le champ électrique ne modifie donc pas l'émission dans cette zone. Or le champ électrique déplace les porteurs et devrait donc influencer la réaction de capture d'un trou, le terme $k_2 N_{\text{Cr}^+} p$. Nos observations expérimentales montrent donc que cette réaction est moins efficace que celle de capture d'un photon, donc que $k_3 N_{\text{ph}} \gg k_2 p$, dans nos conditions d'observations.

Maintenant le transport va dépendre de la répartition du champ électrique dans la structure. Comme j'ai pu l'évoquer, les Cr^+ sont des charges négatives fixes dans la structure qui vont avoir tendance à courber le potentiel, en fonction de leur quantité. Sans connaissance

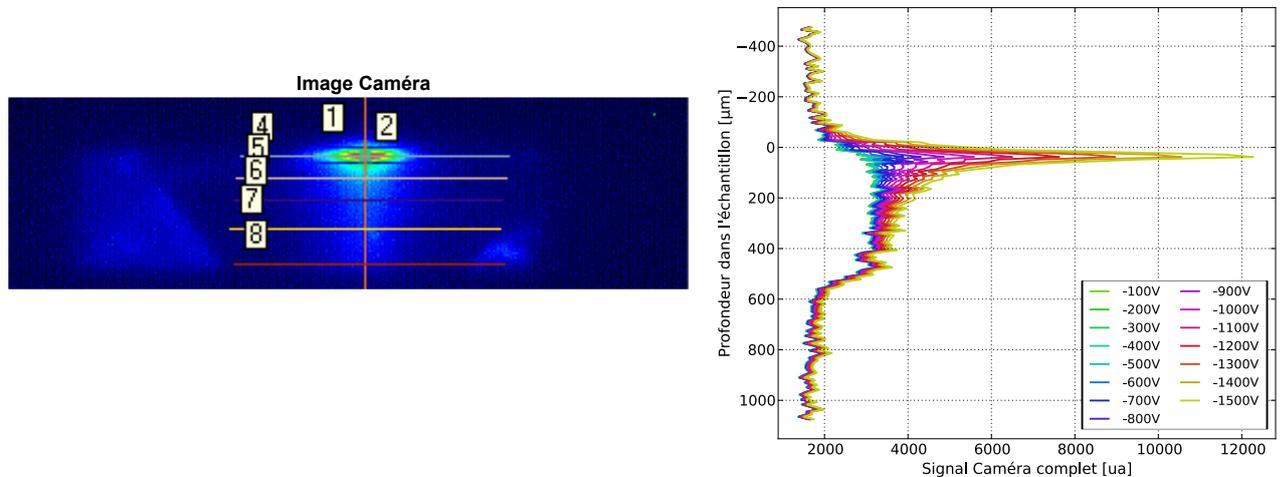


FIGURE 9.14 – Profils d’émission dans la profondeur de l’échantillon MT2443, sous excitation optique à 532 nm à une puissance de 5 mW et pour différentes tension électrique ; la durée des impulsions est de 4 ms et égale et synchrones avec le temps d’intégration de la caméra. L’image de la caméra est alignée avec les profil, l’origine correspond à l’électrode supérieure. Le signal de la caméra correspond au signal complet, fond expérimental, signal de photoluminescence et signal de EPL. Les lignes numérotées sur l’image correspondent à différents profils utilisés pour caractériser cette émission, seul le profil verticale est présenté ici.

a priori du terme k_1 , qui entraîne la génération de ces chromes chargés, il est difficile de trancher. Une chose est sûre : le champ électrique va avoir tendance à concentrer les trous proches de l’électrode de plus bas potentiel. L’augmentation de la densité de trous proche des électrodes pourrait donc expliquer l’augmentation de la luminescence illustrée par la figure 9.14. On observe par rapport à la photoluminescence seule, une augmentation d’un facteur 4 de l’émission infrarouge. Si l’émission est proportionnelle à p , une augmentation d’un même facteur de la concentration en trous proche de l’électrode suffit à entraîner également une augmentation de l’émission infrarouge. Si c’est le cas, à champ constant, il y a une limite à la quantité de charges pouvant s’accumuler autour de l’électrode, liée au champ et à la répartition des chromes ionisés qui perturbent le champ électrique. On peut s’attendre avec ce modèle à une saturation de l’émission infrarouge.

On peut remarquer que sur l’anode, l’émission évolue peut, dans le cas d’une accumulation des trous, ce sont les électrons qui assurent le transport dans la structure. Proche de l’anode, le champ est le plus intense comme le montre la figure 9.13 les électrons sont donc chauffés par le champ, mais on n’observe pas d’émission provenant de cette zone, on peut en déduire que les mécanismes d’excitation, voire d’ionisation, par impact ne se produisent donc pas dans notre situation.

En revanche, je ne prends pas en compte le temps de retour à l’équilibre des atomes de chrome vers l’état Cr^{2+} , l’équation 5 de la figure 9.12. Il s’agit clairement d’une lacune à mon explication, mais en l’absence de plus de données sur les temps caractéristiques de ces équations de photo-ionisation, on peut considérer qu’il s’agissait d’une simplification

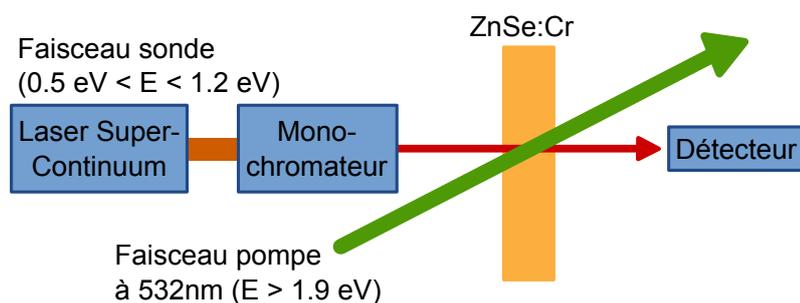
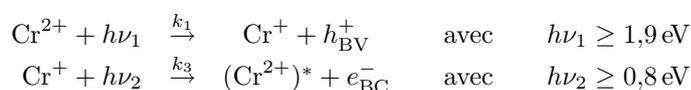


FIGURE 9.15 – Montage expérimental « pompe-sonde », permettant de mesurer la transmission du Cr:ZnSe pour différentes puissance d'excitation et différentes longueur d'onde.

acceptable. Très certainement, un modèle plus complet reste nécessaire.

Expériences complémentaires

Une expérience de type pompe-sonde (décrite sur la figure 9.15) peut nous permettre d'affiner notre compréhension de ces mécanismes. Malgré son intérêt manifeste, cette expérience était en concurrence avec d'autres tests prioritaires — comme la recherche de la luminescences et l'étude des échantillons — et je n'ai pu la réaliser. Toutefois, elle reste d'actualité, et je vais présenter ici ce qui pourrait apporter quelques éclaircissements à ces mécanismes d'émission infrarouge. Rappelons d'abord les équations 1 et 3 de la figure 9.12 :



Comme on peut le voir notre excitation à 532 nm, soit 2,1 eV permet la réalisation de ces deux équations. Il s'agit là d'une difficulté : toute excitation $h\nu_1$ va également permettre à la seconde équation de se produire. Cependant, avec un montage à deux lasers d'excitation, il est possible d'obtenir des informations supplémentaires. Je vais parler dans la suite de laser de pompe, pour un laser autorisant la première équation, l'excitation du Cr^{2+} et d'un laser de sonde, pour un laser permettant la seconde équation, l'ionisation du Cr^+ .

La figure 9.15 illustre le montage expérimental que je propose. Le laser de pompe par exemple, un laser à 532nm, va servir à exciter les atomes de chrome dans la structure. Le second laser, si possible accordable, va permettre de sonder le cristal pour différentes longueurs d'onde. On va chercher à mesurer la transmission du Cr:ZnSe en fonction de la puissance du laser de pompe. L'Onera dispose d'un laser super-continuum, à base de fibre à cristal photonique qui est capable d'émettre un rayonnement entre 0,5 eV et 2 eV. Avec un monochromateur, je pensais sélectionner une longueur d'onde de travail et mesurer la transmission, en faisant varier la puissance du laser de pompe. Sans laser de pompe, on obtient la transmission du Cr:ZnSe seul et en ajoutant le laser de pompe, on va permettre une absorption supplémentaire par les atomes de Cr^+ créés par la réaction de photo-ionisation du chrome.

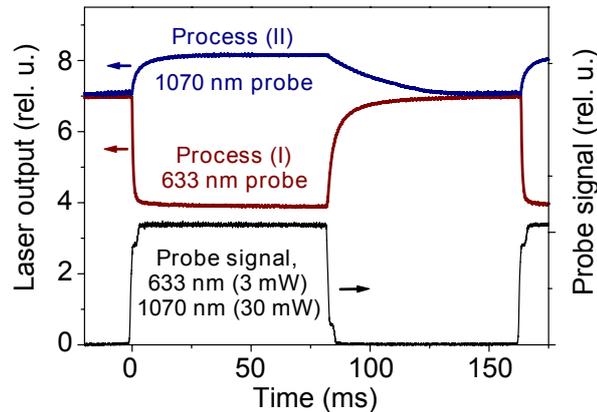


FIGURE 9.16 – Modulation de la puissance d'un laser à pompage optique à $1,9\ \mu\text{m}$ par une seconde excitation à $633\ \text{nm}$ ou $1\ 070\ \text{nm}$, d'après SOROKINA 2004.

Si $k_1 \gg k_3$, on peut s'attendre à ce qu'il y ait toujours plus d'atomes Cr^+ disponibles que l'excitation sonde ne pourra en consommer, ainsi on peut s'attendre à avoir une absorption importante du faisceau sonde dans l'échantillon. Au contraire si $k_1 \ll k_3$, alors le faisceau sonde va pouvoir dépeupler les Cr^+ et en diminuant l'intensité du faisceau pompe, la transmission du faisceau sonde va augmenter. La situation intermédiaire est plus difficile à interpréter *a priori*, mais l'étude en longueur d'onde pourra probablement discriminer ces situations.

Pour être complet, ce phénomène de variation de la quantité d'atomes de Cr^{2+} a été observé par SOROKINA 2004. Dans le cadre de l'étude des lasers à pompage optique à base de $\text{Cr}:\text{ZnSe}$, ils ont observé une variation de la puissance de sortie de leurs lasers lors d'une excitation lumineuse. La figure 9.16 est extraite de leurs articles. On observe l'évolution de la puissance de leur laser en fonction d'un signal à $633\ \text{nm}$ ou $1\ 070\ \text{nm}$. Le premier laser est capable d'exciter le Cr^{2+} en Cr^+ par la première réaction alors que le second laser est capable de réaliser la seconde réaction uniquement. Pour une excitation à $633\ \text{nm}$, on observe une diminution de la puissance attribuée à la diminution du nombre d'états Cr^{2+} au profit des états Cr^+ . À l'inverse dans le cas de l'excitation à $1\ 070\ \text{nm}$, on observe une augmentation du nombre d'états Cr^{2+} . Cette expérience indique que l'état Cr^+ existe dans le $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ probablement en raison de défauts qui viennent compenser la charge. Ces mesures montrent également une dynamique d'évolution lente, de quelques millisecondes pour l'excitation à $633\ \text{nm}$ et de quelques dizaines de millisecondes pour l'excitation à $1\ 070\ \text{nm}$. Enfin, il faut souligner que l'excitation à $633\ \text{nm}$ a pour effet de diminuer l'émission infrarouge lors d'un pompage optique.

Comme j'ai déjà pu l'évoquer la grande difficulté de ces équations est qu'elles sont étroitement mêlées, on ne peut pas avoir la première sans avoir également la seconde ce qui complique donc toute interprétation. Malgré tout, je persiste à penser que ces mécanismes sont la clé permettant de comprendre plus en détails l'origine de l'émission infrarouge exaltée électriquement, et toute expérience permettant de les démêler mérite d'être tentée.

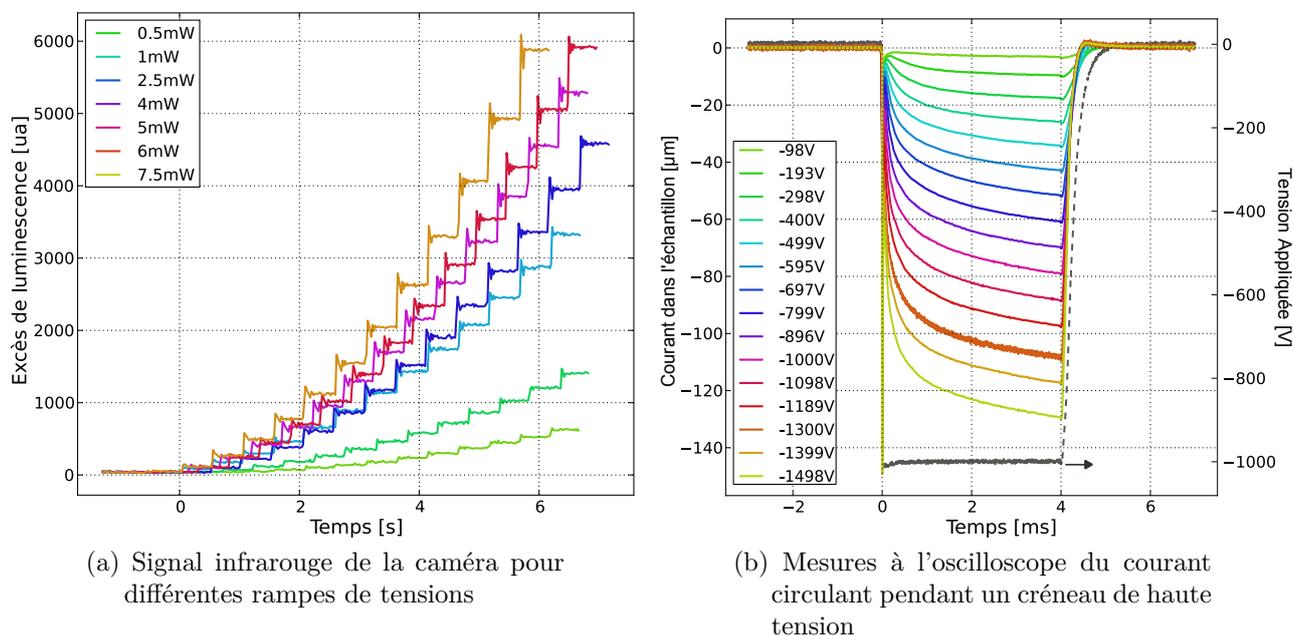


FIGURE 9.17 – Résultats expérimentaux en vue d'obtenir les caractéristiques de l'émission infrarouge. La figure (a) présente l'ensemble des mesures d'électro-photo-luminescence infrarouge. Chaque courbe correspond à une mesure du signal infrarouge reçu par un unique pixel pendant l'application d'une rampe de tension. La figure (b) présente les données issues de l'oscilloscope pour une excitation optique à 532 nm de 5 mW. Les tensions en légende du second graphique correspondent à la valeur moyenne appliquée pendant le créneau.

9.3.3 Caractéristiques intensité–tension–émission

Pour compléter ma description de ces mécanismes, j'ai réalisé des mesures en vue d'obtenir de plus amples informations. Comme nous l'avons vu l'excitation lumineuse et le champ électrique ont tous les deux une importance dans notre modèle. Le montage de la figure 9.1 est parfaitement adapté pour faire varier ces différents paramètres. L'acquisition d'image à 50 Hz avec une fréquence d'excitation électrique de 25 Hz permet d'utiliser notre méthode différentielle (voir § 9.1 page 138) pour extraire le signal infrarouge correspondant à l'excitation électrique uniquement.

Je n'ai jamais pu observer d'émission infrarouge sans une excitation optique supplémentaire, en dehors de la toute première tentative (voir le chapitre 4) pour laquelle l'absence de contrôle de l'environnement lumineux est critiquable. Cet écart est peut être attribuable au fait que je n'ai pas pu retravailler avec des échantillons dopés à 10^{19} cm^{-3} .

On applique alors une série de pulses de tensions, une alternance d'excitations à haute tension et de repos de l'échantillon, avec nos paramètres l'échantillon est sous tension pendant 7,5% du temps de la mesure. Je ne l'ai pas reprécisé dans les mesures précédentes, mais

l'intérêt du montage impulsionnel est justement de laisser à l'échantillon la possibilité de revenir au repos et d'éliminer le phénomène de fatigue que j'ai pu rencontrer lors d'une excitation continue (voir le paragraphe 6.2.2 à la page 102). Pour chaque tension d'excitation, le courant est mesuré via une résistance de $100\text{ k}\Omega$ en série placée après l'échantillon et qui nous permet de connaître le courant circulant dans l'échantillon.

La figure 9.17 présente les données brutes de cette expérience, le premier graphique correspond à la mesure issue des films de la caméra et la seconde montre les traces enregistrées par un oscilloscope montrant le courant circulant dans le Cr:ZnSe. Le signal infrarouge d'EPL est obtenu par la méthode d'acquisition synchrone, chaque courbe correspond à une puissance d'excitation différente, mais toutes correspondent au signal reçu par un même pixel de la caméra — et donc provenant du même endroit sur l'échantillon — qui correspond ici au maximum spatial de l'émission. Comme l'acquisition est faite de façon synchrone, chaque mesure correspond à la moyenne obtenue pendant l'application d'un créneau de haute tension. J'ai appliqué des rampes de hautes tensions impulsionnelles entre -100 et $-1\,500\text{ V}$ par paliers de 100 V . Dans le cas de la mesure à $7,5\text{ mW}$, je me suis arrêté à $-1\,400\text{ V}$ car au-delà l'émission dépassait les limites de mesure de la caméra.

En parallèle de cette mesure pour chaque puissance, j'ai enregistré sur le second graphique le comportement temporel de l'intensité électrique circulant dans le Cr:ZnSe. Le montage expérimental permet d'avoir une tension constante pendant le pulse avec une précision inférieure à 5% , la forme d'un pulse de tension est donnée à titre d'exemple sur le second graphique. Cependant, en raison des temps de montée très brefs appliqués au montage, un courant parasite provenant de la charge de capacités parasites — en particulier celle des câbles électriques — est présent lors de la première centaine de microseconde. À mon grand regret, compte tenu des considérations pratiques du montage, je n'ai pas pu éliminer ce courant parasite des mesures. En revanche, il n'est plus présent une fois que toutes les capacités sont chargées, ce qui est le cas en fin de pulse de tension.

Exploitation des résultats

Toutes ces informations permettent d'extraire quatre paramètres, l'émission infrarouge de la photoluminescence et de l'EPL entre $1,7$ et $2,6\text{ }\mu\text{m}$, le courant dans l'échantillon et le champ électrique moyen appliqué. Le tout pour différentes puissances d'excitation optique, que je fais varier par une densité optique. Je vais dans cette partie essayer de vous montrer les relations que l'on peut en tirer. La première chose qui peut nous intéresser est la courbe montrant l'intensité circulant en fonction de la tension appliquée, qui est résumée par la figure 9.18.

On remarque tout d'abord qu'il n'y a pas le comportement de seuil que nous avons vu précédemment lors des expériences préliminaires au début de ma thèse. Au contraire le comportement du courant reste très linéaire avec la tension du moins pour des puissances incidentes supérieure $2,5\text{ mW}$ et avec la puissance incidente ce qui signifie que l'excitation optique n'a qu'un rôle dans la création des charges. Pour les faibles puissances optiques en

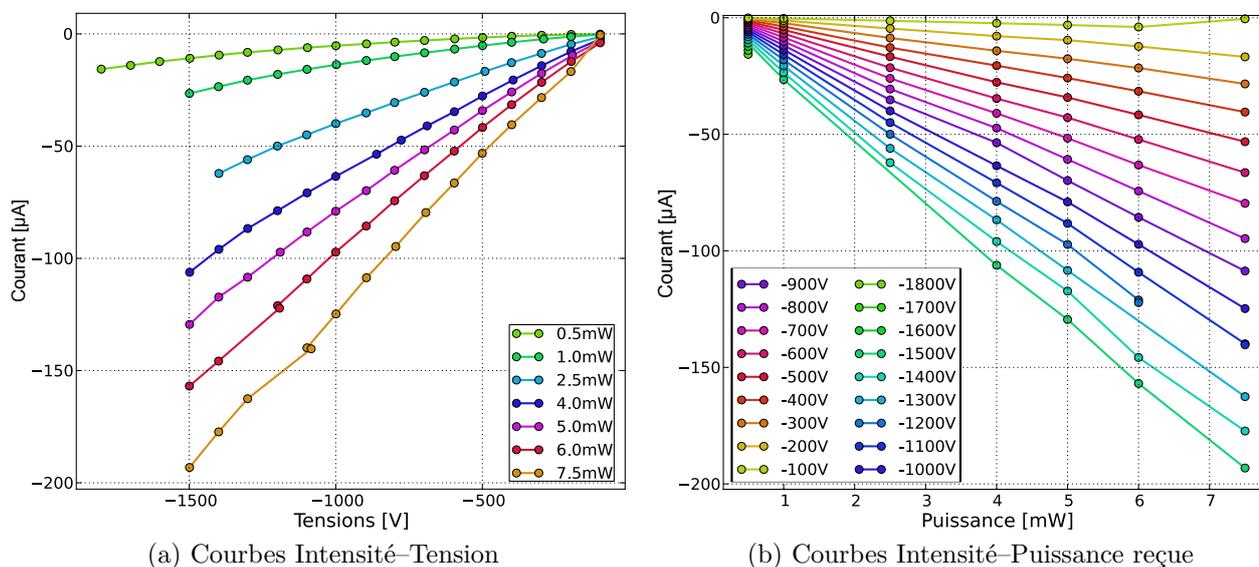


FIGURE 9.18 – Caractéristiques Courant-Tension-Puissance reçue, obtenues à partir des mesures précédentes, pour une excitation à 532 nm.

revanche le comportement est quadratique avec la tension, nous reviendrons sur cet aspect par la suite. En modifiant la puissance optique, on ne fait varier que la quantité de charges créées qui contribuent alors toutes au courant, que ce soit les trous par l'équation de photo-excitation du Cr^{2+} ou les électrons provenant de l'équation de photo-excitation du Cr^+ . Au début de cette partie j'avais montré qu'il n'y avait pas de saturation de la photoluminescence avec la puissance incidente. J'en avais conclu que dans le cadre de notre expérience, il n'était pas possible d'exciter tous les atomes de chrome de la structure. On retrouve ici cet aspect puisqu'il n'y a pas non plus de saturation du courant avec la puissance incidente.

Intéressons-nous maintenant à l'émission infrarouge, les rampes de tension permettent d'extraire la moyenne de l'émission pendant un créneau de haute tension. J'ai réalisé à partir du graphique 9.17a une moyenne de l'émission pour les différentes tensions appliquées, les graphiques 9.19 présentent ces résultats. Encore une fois, le premier graphique représente l'évolution du signal EPL en fonction de la tension et le second est en fonction de la puissance d'excitation optique. On observe ici un comportement non-linéaire de l'émission, avec notamment une saturation de l'émission avec la puissance optique. Ce point est en accord avec le modèle que j'ai présenté précédemment, la puissance augmente certes le nombre de porteurs, mais le champ ne peut pas les confiner tous à l'électrode de plus bas potentiel. L'émission est attribuée à la capture d'un trou par les atomes Cr^+ . Cette émission est donc également limitée par le nombre d'atomes de chrome Cr^+ existant proche de la cathode, là où les trous sont concentrés. L'intensité de l'émission infrarouge EPL est en revanche non-linéaire avec la tension appliqué et on peut remarquer que la loi $I_{IR} \approx V^n$ avec n proche de 2 semble bien correspondre à ce phénomène, comme le montre le graphique 9.20.

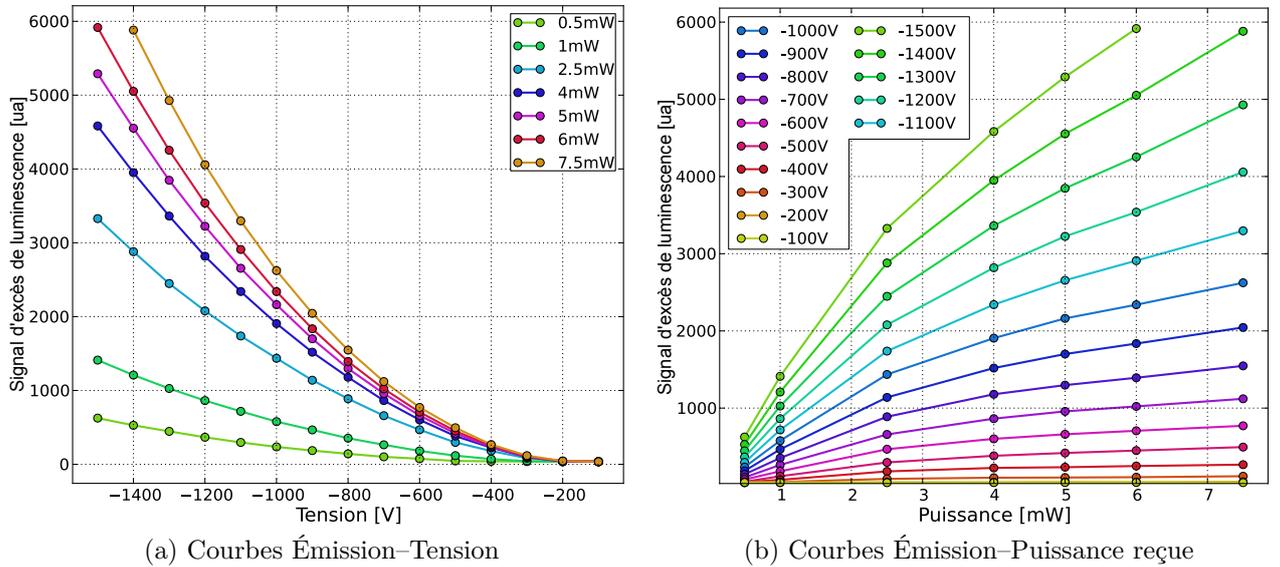


FIGURE 9.19 – Caractéristiques Émission infrarouge–Tension appliquée–Puissance reçue, les données d'émission sont extraites à partir du signal de la caméra, auquel a été ôté le fond ambiant et le signal de photoluminescence, il ne s'agit donc que de l'émission due au champ électrique.

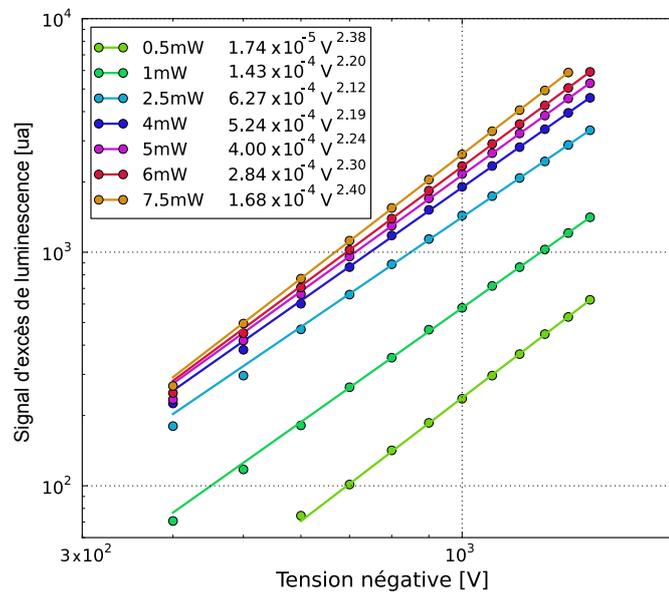


FIGURE 9.20 – Mesures du signal d'excès de luminescence infrarouge en fonction de la tension appliquée et de différentes puissances optiques d'excitation, un guide de lecture est tracé en pointillé, les courbes en trait plein correspond à des lois de puissance $\sim V^n$ donc les coefficients sont indiqués dans la légende. Les mesures sous la sensibilité de la caméra n'ont pas été prises en compte pour cette régression linéaire.

Interprétation des résultats

Comme on peut le voir la situation n'est pas très simple, ces mécanismes sont complexes et ils dépendent de nombreux paramètres, j'ai fait évoluer au travers de ces expériences les paramètres de contrôle de la double excitation optique et électrique. Résumons ici la situation :

$$\begin{array}{ll} \text{Puissances optiques faibles} & I_{ZnSe} \sim V^2 P_{\text{opt}} \\ P_{\text{opt}} < 2,5 \text{ mW} & I_{\text{EPL}} \sim V^2 P_{\text{opt}} \\ \\ \text{Puissances optiques fortes} & I_{ZnSe} \sim V P_{\text{opt}} \\ P_{\text{opt}} \geq 2,5 \text{ mW} & I_{\text{EPL}} \sim V^2 P_{\text{opt}}^\alpha \quad \text{avec } 0,33 < \alpha < 0,66 \end{array}$$

avec I_{ZnSe} le courant électrique circulant dans l'échantillon, V la tension électrique appliquée, P_{opt} la puissance optique incidente, I_{EPL} le signal infrarouge d'excès de photoluminescence infrarouge.

Dans toutes ces expériences nous sommes à champ fort par rapport au gap ($qV \gg E_{\text{gap}}$). Il y a donc toujours une forte inclinaison des bandes de conduction et de valence en raison du champ.

Dans le cas des faibles puissances optiques, le Cr:ZnSe est un isolant, l'injection électrique est faible et ne contribue pas au courant. La lumière pénètre à l'intérieur de la structure et va exciter les atomes de Cr^{2+} en Cr^+ et produit des trous dans le volume. La densité de porteurs fixes sur les Cr^+ va alors courber le champ comme le montre la figure 9.13 et les trous vont alors s'accumuler à la cathode en raison de cette courbure. Les trous ne contribuent donc pas à la conduction. Le comportement quadratique du courant avec la tension s'explique alors par la loi de conduction de MOTT-GURNEY, pour laquelle on a la relation suivante³ comme nous avons pu le voir lors du chapitre précédent (§ 8.1.2 page 125) :

$$J = \frac{9}{8} \mu \theta \epsilon \frac{V^2}{L^3}$$

avec μ la mobilité des porteurs libres, L la distance entre les électrodes. Ce modèle est notamment utilisé pour décrire le transport dans le cas de l'électroluminescence de Fe:InP.⁴ Cependant, pour retrouver notre cas, on doit considérer une mobilité de $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ très inférieure à celle de la littérature⁵. Cela peut s'expliquer par un piégeage des porteurs lors de leur transport en utilisant le terme θ le rapport des charges libres sur les charges piégés introduit précédemment (voir § 8.1.2 page 125). En considérant l'injection à 1 mW et une absorption de 50% de la lumière, on peut évaluer photo-courant attendu. En effet il faut deux photons à 2 eV pour produire un électron soit un courant de $q \times 0,5 \text{ mW} / 4 \text{ eV} = 125 \mu\text{A}$, alors que pour une tension maximal de 1 500 V on collecte seulement 25 μA soit un cinquième des photo-porteurs. Il y a donc bien un mécanisme de piégeage qui vient diminuer cette densité.

³LAMPERT et al. 1970.

⁴SCAMARCIO et al. 1996.

⁵JONES et al. 1976.

En régime stationnaire la densité des trous va être déterminée par ce courant électrique car la réaction produisant les électrons dans la structure (voir 9.12.2) nécessite l'existence de Cr^+ et donc la présence de trou. Ainsi en considérant que la luminescence infrarouge provient de la capture des trous par les atomes de Cr^+ proches de l'électrode, on retrouve une loi en $\sim V^2 P_{\text{opt}}$ pour la luminescence.

Dans le cas des fortes puissances, le comportement du $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ est celui d'un conducteur, et donc correspond à la loi d'OHM avec dans notre cas une résistance de l'ordre de la dizaine de $\text{M}\Omega$. Le courant est donc proportionnel à la tension et à la puissance incidente qui augmente la conduction (voir la figure 9.18b). Le nombre d'électrons dans la structure est déterminé par le courant et est donc également proportionnel à la tension.

La concentration de trou est très importante car elle reste proportionnelle à la puissance injectée ; en s'accumulant proche de l'électrode, elle va s'opposer au champ électrique appliqué. On peut évaluer la densité nécessaire pour obtenir un champ électrique nulle sur une profondeur W par $p_0 = -\frac{\varepsilon V}{qLW}$ ainsi la densité de trous est proportionnelle à la tension appliquée.

Ainsi proche de l'électrode, on se retrouve dans une zone de faible champ (en raison de l'accumulation des trous) et avec une concentration d'électrons. Les quelques dizaines de microns de cette zone de faible champ doivent être comparés aux $500 \mu\text{m}$ de la taille de l'échantillon : elle perturbe peu le champ dans le reste de l'échantillon et ne change donc pas la loi ohmique sur le courant. De même la quantité d'électrons sera négligeable par rapport à la quantité de trous car ces derniers sont accumulés à cause du champ alors que les électrons sont répartis dans la structure.

En plus du mécanisme de capture d'un trou par un Cr^+ (voir la réaction 9.12.3) nous avons également la réaction 9.12.4) qui est très efficace puisqu'elle est responsable de l'inhibition de la photoluminescence visible dans le $\text{Cr}:\text{ZnSe}$. De plus la concentration de Cr^{2+} est probablement plus importante que la concentration de Cr^+ , même à forte puissance optique. On retrouve donc ici une luminescence proportionnelle à la concentration des trous et des électrons présents qui suit la loi $\sim V^2 P_{\text{opt}}$. Le coefficient α introduit précédemment s'explique par la saturation des atomes de chrome dans la région proche de l'électrode. Dans ce régime d'excitation lumineuse intense, on peut également s'attendre à une saturation des niveaux de pièges, ce qui va permettre également aux électrons d'avoir une meilleure mobilité et ce qui explique également la meilleure conduction électrique.

Ce modèle permet d'interpréter nos résultats expérimentaux en tenant compte des informations dont nous disposons sur ce matériau et sur les réactions d'excitations optique et électrique du chrome dans ZnSe . Dans les deux cas, l'effet du champ électrique vient accumuler les charges proche de l'électrode et va favoriser un mécanisme de recombinaison du chrome.

Mesure de la dynamique d'émission infrarouge

Selon mon modèle, l'accumulation des charges est responsable de l'émission infrarouge, le transport des charges va donc être déterminant lors de l'établissement de cette émission infrarouge. La dynamique de l'émission apporte donc une information importante pour déterminer et expliquer les mécanismes dans le Cr:ZnSe. Pour accéder à la dynamique de l'émission infrarouge, il est possible de d'utiliser la caméra en mode asynchrone, qui permet une mesure qualitative de la forme de l'émission infrarouge, comme détaillé ci-dessous.

En présentant mon montage expérimental, j'ai précisé que la caméra et les créneaux de tension étaient synchrones. Dans la pratique, j'utilise le signal émis par la caméra vers l'ordinateur enregistrant les mesures pour en tirer un signal déclenchant le début d'une trame. Ce faisant la caméra, qui est pour moi ce qu'on peut qualifier de boîte noire fermée, est devenu l'oscillateur maître de toute l'expérience. Ce n'était pas le cas initialement et j'ai pu voir apparaître sur les films enregistrés des battements correspondant au désaccord en fréquence entre mes signaux de mesure et d'excitation électrique.

Ce qui était un défaut est alors devenu une solution intéressante pour obtenir la dynamique d'émission. En contrôlant le montage par un signal déclencheur venant de la caméra, je suis en mesure d'introduire un léger retard maîtrisé entre le créneau d'intégration de la caméra et le créneau de haute tension. Ce retard va se répercuter progressivement sur toutes mes images, ce qui crée un battement. Mais le signal en sortie de la caméra est l'intégrale du signal perçu par le détecteur infrarouge. En ajustant ce léger déphasage, je peux donc réaliser une dérivée de cette intégrale et obtenir une mesure qualitative de la dynamique d'émission.

La figure 9.21 décrit cette méthode. En réalisant la dérivée du signal obtenu à partir d'un film, il est possible de remonter à la dynamique temporelle d'émission. Le signal de la caméra est la convolution entre un créneau d'intégration provenant du circuit de lecture de la caméra et un créneau d'émission reçu, correspondant au créneau de haute tension appliquée à l'échantillon. En supposant que le créneau d'intégration de la caméra est bien stable et bien rectangulaire, ce qui est *a priori* le cas au premier ordre, une simple dérivée permet de déduire de cette convolution le signal émis par l'échantillon pendant la durée du pulse de haute tension. Le principal défaut de cette mesure provient du processus de dérivation, le bruit infrarouge est contenu dans le signal et il vient donc entacher également le signal d'émission obtenu. L'accumulation de mesures peut en revanche permettre de réduire ce bruit. Par ailleurs, la diode laser utilisée pour cette mesure n'est pas parfaitement stable dans le temps, la puissance émise varie probablement en raison d'un échauffement, mais à l'échelle de la minute ce qui permet d'obtenir au moins un signal complet.

Pour réaliser cette mesure, j'ai choisi un temps d'intégration de 3 ms à 50 Hz pour un créneau de haute tension de 2 ms à 25 Hz. La cadence de la caméra est le double de celle de la tension d'excitation ce qui permet d'avoir une image du fond entre deux images du signal, ce qui permet d'éliminer une partie des variations de la puissance du laser. Le déphasage correspond à 100 μ s, entre chaque image du signal. La figure 9.22 met en parallèle la forme

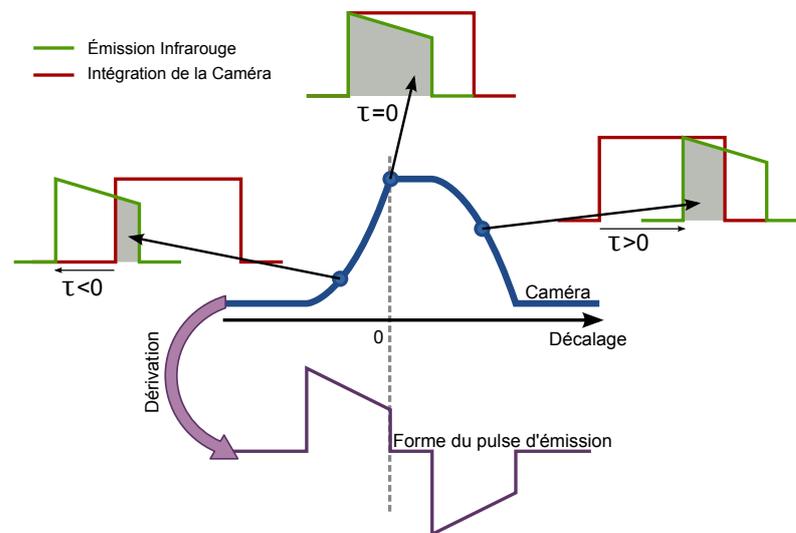


FIGURE 9.21 – Méthode de mesure de la dynamique d'émission. Les signaux d'intégration et d'émission sont légèrement décalés d'image en image, le signal de la caméra correspond donc à la convolution de ces deux signaux. La connaissance *a priori* de la forme du créneau d'intégration permet de déduire la forme du signal d'émission du Cr:ZnSe. τ représente le décalage temporel du signal, les deux signaux étant légèrement déphasés, ce décalage croît avec le temps.

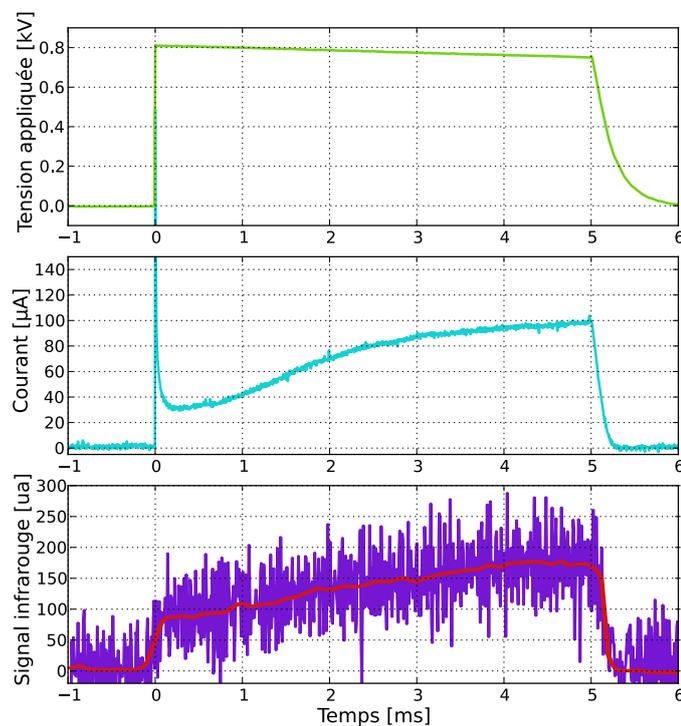


FIGURE 9.22 – Dynamique de l'émission infrarouge pour un créneau de -800 V avec une excitation optique à 532 nm de 7 mW, le signal étant très bruité j'ai représenté la moyenne glissante sur 21 points.

du pulse d'émission à $-1\,000\text{ V}$ avec le courant mesuré dans les mêmes conditions.

Malgré le bruit important de cette mesure, on peut corrélérer l'augmentation du courant pendant la durée du créneau de tension avec l'augmentation du signal émis par le chrome dans le ZnSe. Rappelons qu'il ne s'agit ici que du signal d'excès de luminescence due l'excitation électrique, le signal de photoluminescence ayant été soustrait.

Il reste malheureusement difficile d'extraire de ces résultats des informations quantitatives sur l'émission, on peut seulement confirmer qu'il y a un temps de construction du signal infrarouge. Les intervalles des temps considérés ici sont malgré tout très supérieur au temps de transit des trous qui est égal à 30 ns pour un champ électrique moyen de 20 kV cm^{-1} . Cependant la dynamique du phénomène est très rapide, comparée à la résolution du montage expérimental. Donc on peut déduire la forme mais pas les paramètres physiques de l'émission d'électro-photo-luminescence. Il reste qu'on observe un temps de construction du signal infrarouge. Il sera donc nécessaire de reprendre ces mesures en utilisant un détecteur infrarouge et un oscilloscope rapide. En utilisant un détecteur mono-élément, comme l'InSb, de faible surface, il est possible de mesurer ces dynamiques d'émission. Ce banc a été envisagé mais il n'a pas pu être monté.

9.4 Conclusion

L'objet de ce chapitre était de vous présenter la photoluminescence infrarouge dans la bande de transfert de charge du chrome exaltée par le champ électrique. Nos premières expériences ont utilisé des énergie d'excitation au-dessus du gap. Nous avons pu le voir au chapitre précédent ce contexte est plus simple à appréhender, l'injection des porteurs est plus claire et le transport reste unipolaire. Mais les résultats ont été peu encourageants. En revanche nos expériences de photo-conductivité spectrale nous avaient également orientés vers la piste de l'injection à des énergies sous le gap, où le rendement de génération de porteurs est plus important, car le volume d'interaction de la lumière n'est plus limité à une couche proche de la surface, mais se répand dans l'ensemble de l'échantillon.

Cependant, les mécanismes dans ce cadre d'excitation sont plus complexes et également moins connus. J'ai donc tenté dans ce chapitre de décrire ce que je pense être le modèle de l'émission infrarouge que j'ai pu observer. Il est bien sûr difficile de résumer à ce seul chapitre l'important travail expérimental nécessaire pour obtenir ces résultats. Plusieurs échantillons ont été nécessaires et le montage expérimental a connu de nombreuses évolutions avant de parvenir à la forme que j'ai décrite ici. Gageons qu'à l'avenir il devra encore évoluer pour affiner notre compréhension de ces mécanismes.

Je vous ai donc présenté les résultats les plus aboutis sur l'étude de cette émission infrarouge. Toute la difficulté de ces expériences réside dans la subtilité des processus dans leur ensemble. Les temps caractéristiques semblent très divers, les temps de transit des charges comme nous l'avons vu sont très courts, mais malgré tout les mesures précédentes montrent des comportements à plus grande échelle de temps. Les simulations que j'ai pu conduire,

dont j'ai décrit ici les grandes lignes ne permettent pas totalement d'explorer l'ensemble de ces échelles de temps, qui s'entendent de la nanoseconde pour décrire le transport à la milliseconde pour décrire les comportements observés.

De plus l'absence de données sur les mécanismes de photo-excitation est un frein important. Je n'ai pas pu aller au-delà des solutions *ad hoc*. Je pense cependant que les expériences que j'ai pu décrire dans ce chapitre permettront d'obtenir des informations supplémentaires cruciales à notre compréhension de ces mécanismes. L'étude spectrale des réactions de photo-ionisation devrait clarifier les constantes régissant l'équilibre existant entre les porteurs et les atomes de chrome. De même, accéder à une dynamique précise de l'émission ne pourra que clarifier mon modèle.

Pour résumer ce chapitre, j'ai décrit les mécanismes se déroulant lors d'une excitation $h\nu < E_{\text{gap}}$ et une excitation électrique concomitante. Les expériences ont montré une augmentation de luminescence infrarouge due à cette excitation électrique, que j'ai qualifié d'excès de luminescence. Un mécanisme probable permet d'expliquer cette émission : les trous entraînés par le champ électrique se concentrent sous la cathode et leur concentration facilite leur capture par les atomes de chrome Cr^+ excités optiquement. Enfin une étude qualitative de la dynamique temporelle de l'émission montre un temps de construction, des mesures plus rapides sont également nécessaires pour conclure sur ce point.

Conclusion générale

Le Cr:ZnSe a fait ses preuves dans le domaine des lasers, il est reconnu comme un matériau de qualité, polyvalent et efficace. Obtenir le pompage électrique de ce matériau est cependant une grande entreprise, riche et complexe qui m'a extrêmement motivé pendant ces trois années de travail. Nous avons dû apprivoiser le matériau à de nombreux niveaux : d'abord d'un point de vue optique et cristallographique au travers du dopage en chrome et des macles, mais également d'un point de vue technologique pour la réalisation de dispositif et enfin d'un point de vue théorique et expérimental pour arriver à comprendre et exploiter les mécanismes d'excitation du chrome.

Au travers de la première partie j'ai cherché à vous montrer les grandes qualités de ce matériau, tant au niveau optique et cristallographique que des potentialités électriques.

Ce manuscrit contient également nos tentatives, nos efforts, pour appréhender cet inconnu, le Cr:ZnSe. Certes, toutes nos tentatives n'ont pas été couronnées de succès, mais à chaque fois nous avons engrangé de nouvelles informations. Petit à petit, nous avons dessiné le profil du candidat le mieux adapté pour atteindre une excitation électrique. La seconde partie de ce manuscrit a été largement consacrée à cette description. Nous avons pu voir que la présence des macles dans le matériau impose le choix d'une orientation cristalline (111). De même j'ai pu décrire l'influence du dopage, sur les spectres de transmission du matériau. Ainsi un domaine de dopage, entre 10^{18} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} semble convenir à la réalisation d'échantillon. Au-delà, pour de plus forts dopages la qualité des échantillons n'est plus garantie tant sur le plan optique — à cause des pertes par absorption accrues — que sur le plan électrique — l'insertion du chrome dans le gap va augmenter le nombre de défauts. Cependant, au cours de mon travail, je n'ai malheureusement pas pu explorer pleinement cette gamme de dopage. Mon plus grand regret est qu'il a été impossible de se replacer dans les mêmes conditions expérimentales que lors de nos toutes premières tentatives d'excitation électrique.

Mais ce qui aurait pu nous contraindre, nous a poussé au contraire à envisager différentes stratégies de travail. Nous avons ainsi pu nous intéresser à l'injection optique, la troisième partie de ce manuscrit y est complètement dédiée. Les mécanismes optiques d'excitation du ZnSe et du chrome sont riches et nous avons voulu les utiliser pour améliorer notre compréhension de ce matériau. Nous avons ainsi pu travailler avec des excitations optiques à des énergies supérieures à celle du gap, pour comprendre les mécanismes de transport dans le ZnSe. Mais ce sont les excitations à des énergies inférieures au gap qui nous ont permis d'obtenir une émission infrarouge exaltée — excès de photoluminescence ou EPL — par l'application d'un champ électrique. J'ai pu ainsi montrer que l'action du champ sur les porteurs, notamment les trous, permet un accroissement de l'émission infrarouge lors d'une excitation à la fois électrique et optique.

Ce régime de double excitation n'est pas pleinement à mon sens une démonstration de l'électroluminescence. Il s'agit plus d'un mécanisme hybride qui tire partie des propriétés optiques issues de l'interaction entre le chrome et les bandes de conduction et de valence du ZnSe. Mais cette double excitation n'est pas à mon avis un frein vers le fonctionnement laser. J'ai utilisée une diode laser à 532 nm pour comprendre ce mécanisme, mais j'ai pu aussi utiliser des sources plus classique, comme des diodes électroluminescentes dans le visible ce qui ne diminue en rien la simplicité de cette excitation complémentaire et le caractère embarcable d'une source infrarouge à base de Cr:ZnSe et

La seule contrainte de ce mécanisme provient peut être de la localisation de l'émission elle-même. L'émission EPL est produite sous la cathode de l'échantillon, sur une faible épaisseur de quelques dizaines de micromètres ; dès lors le reste de l'échantillon n'est pas utilisé. L'amincissement des échantillons pourrait permettre de simplifier le montage expérimental et devrait donc nous permettre d'améliorer encore nos dispositifs. Lors des expériences d'excitation à une énergie supérieure au gap, nous avons également remarqué que la surface non-passivée entraînait la présence d'un grand nombre de centres recombinants qui viennent limiter l'injection optique. Nous avons concentré nos efforts sur une géométrie exploitant l'ensemble du volume du semi-conducteur. Cependant, il semble intéressant pour l'avenir de s'intéresser également à une géométrie où les deux électrodes sont sur la même face pour exploiter au maximum le photocourant lors des excitations à des énergies voisines de celle du gap.

Perspectives

L'écueil sur lequel j'ai buté pendant mon travail provient principalement de la difficulté d'obtenir des échantillons de qualité en nombre suffisant pour à la fois développer des techniques de fabrication performantes et pour réaliser les expériences de caractérisation consécutives. Le dopage en chrome du ZnSe est en particulier une variable que j'ai pu difficilement modifier dans mon travail, et pourtant le chrome étant le centre de l'émission, il est certain que sa concentration joue un rôle crucial. Nous avons pu voir que pour obtenir une émission infrarouge, il est parfois nécessaire de travailler à la limite de rupture électrique des

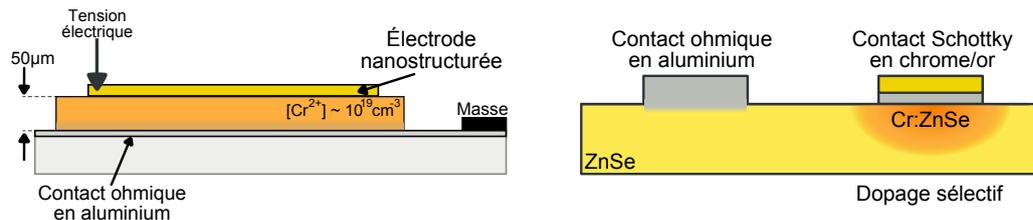


FIGURE 9.23 – Schéma d'un échantillon de troisième génération, vers un laser infrarouge massif entre 2 et 3 μm par pompage électrique ?

échantillons.

Un travail en amont sur le matériau lui-même est donc un passage, à mon sens, obligé pour poursuivre ce travail. Mais ce n'est pas le seul, j'ai pu au cours de ce manuscrit donner quelques pistes, expérimentales et techniques pour l'avenir.

D'un point de vue expérimental, les mécanismes permettant d'obtenir l'excès de luminescence infrarouge ne sont pas complètement compris et il faut donc approfondir ces aspects. J'aurais aimé pouvoir conduire des mesures de la dynamique d'émission, ce qui aurait pu nous aider à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans cette luminescence. De la même façon, notre méconnaissance des mécanismes de photo-ionisation du chrome rend difficile l'interprétation de nos résultats, une mesure de « pompe-sonde » pourrait permettre d'éclaircir ce point.

D'un point de vue technologique, il est bien évidemment encore possible d'améliorer nos dispositifs. J'ai pu ainsi décrire deux axes de travail, le premier vise à développer de meilleurs contacts injecteurs, comme des contacts ohmiques à base d'aluminium. Le co-dopage aluminium ou argent du Cr:ZnSe permet de diminuer la résistivité de ce dernier. Une approche complémentaire consiste à structurer les électrodes métalliques pour permettre un meilleur couplage électro-optique dans la structure. Cette approche vise encore à exploiter le volume de l'échantillon, il est aussi envisageable de travailler en surface, avec deux électrodes sur la même surface, avec cette fois-ci une excitation à une énergie proche du gap. J'ai évoqué pendant mon travail la solution du dopage localisé, qui reste une voie très aléatoire dans sa réalisation, mais qui permet d'avoir un système avec deux régions, une non-dopé injectante par contact ohmique et une seconde de collection des porteurs et donc émettrice proche d'une électrode de type SCHOTTKY. La figure 9.23 illustre ces deux voies qui pourraient être la troisième génération de dispositifs.

L'entreprise débutée au travers de mon travail qui vise un fonctionnement laser par pompage électrique est donc loin d'être terminée. Ces travaux, depuis la réalisation de dispositif à leur étude électro-optique nous ont cependant permis de définir une stratégie pour atteindre une émission efficace, ce qui constitue un pas en avant vers notre objectif initial : la réalisation d'un laser par pompage électrique. Quant aux zones d'ombre sur la compréhension et l'interprétation des mécanismes en jeu, je suis persuadé qu'elles seront éclaircies : les pistes existent, suivons-les !

Que dites-vous? ... C'est inutile? ... Je le sais!

Mais on ne se bat pas dans l'espoir du succès!

Non! non! c'est bien plus beau lorsque c'est inutile!

Edmond ROSTAND, *Cyrano de Bergerac*, Acte V, scène 6.

TABLE 9.1 – Liste des échantillons étudiés

Série & Fournisseur	Nom	Dopage en chrome (cm^{-3})	Épaisseur & Orientation	Utilisation & Remarques
A CNRS/GEMAC	A1	2×10^{19}	546 μm (110)	Expérience photoconductivité, Fig. 5.5
	A2	4×10^{19}	546 μm (110)	Mise en évidence électroluminescence
	A3	1×10^{19}	546 μm (110)	Tests procédés de fabrication
	A4	3×10^{19}	546 μm (110)	Mise en évidence électroluminescence
	A5	2×10^{20}	546 μm (110)	Caractérisations électriques
	A6	1×10^{19}	546 μm (110)	Expérience photoconductivité
B CNRS/GEMAC	B1	7×10^{18}	620 μm (110)	Fig. 5.6
	B2	6×10^{19}	620 μm (110)	Conduction non-homogène § 5.2.1
	B3	1×10^{20}	620 μm (110)	
C	C1	\emptyset	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	dopage non-uniforme
	C2	\emptyset	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	dopage non-uniforme
	C3	1×10^{19}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	dopage non-uniforme, Fig. 2.2.3 entre $6 \times 10^{18} - 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
NEYCO	N1	\emptyset	500 μm (110)	Test de gravure chimique (chrome, titane, HF), détérioré
	N2	\emptyset	500 μm (110)	Test de dopage par diffusion § 5.2.3, dopage non-uniforme $2 \times 10^{19} - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
WAFERWORLD	W1	\emptyset	500 μm (100)	Test de dopage par diffusion § 5.2.3
	W2	\emptyset	500 μm (100)	échantillon témoin non-dopé
	W3	\emptyset	500 μm (100)	Test de contact ohmique § 6.2.1
	W4	\emptyset	500 μm (100)	Test de dopage sélectif
Cube MT1 MOLTECH	MT11	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	clivage accidentel
	MT12	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	11 dispositifs, caractérisation électro-optique
	MT13	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	Test de gravure chimique (chrome, titane, HF), détérioré
	MT14	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	6 dispositifs, caractérisation électro-optique
	MT15	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	expérience photoconductivité (grille continue)
	MT16	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	expérience photoconductivité (grille continue)
Cube MT2 MOLTECH	MT21	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	6 dispositifs, caractérisation électro-optique (émission infrarouge, IV)
	MT22	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	
	MT23	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	12 dispositifs, expérience photoconductivité, caractérisation électro-optique (émission infrarouge, IV)
	MT24	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	
	MT25	1×10^{18}	$\sim 500 \mu\text{m}$ (111)	
Cube MT3	non découpé	1×10^{18}	$1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ (110)	Prêt ONERA/DMPH Co-dopé Fe à 3e17 Très fortement dopé, opaque en infrarouge
Cube MT4	non découpé	1×10^{18}	$1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ (110)	
Cube MT5	non découpé	7×10^{17}	$1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ (110)	
Cube MT10	non découpé	1×10^{20}	$1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ (111)	
MT6	MT61	1×10^{18}	1 mm (111)	Fort dopage, faible transmission infrarouge § 2.2.3
MT7	MT71–MT74	1×10^{18}	500 μm (111)	
MT8	MT81–MT84	1×10^{20}	500 μm (111)	
MT9	MT91–MT94	4×10^{18}	500 μm (111)	

Bibliographie

- ADACHI, S. et T. TAGUCHI (1991). « Optical properties of ZnSe ». Dans : *Physical Review B (Condensed Matter)* 43.12, p. 9569–9577. Cf. p. 13, 22, 127.
- BARANOWSKI, J.M., J.W. ALLEN et G.L. PEARSON (1967). « Crystal-Field Spectra of $3d^n$ Impurities in II-VI and III-V Compound Semiconductors ». Dans : *Physical Review* 160.3, p. 627–632. Cf. p. 13.
- BELKIN, M.A., F. CAPASSO, A. BELYANIN, D.L. SIVCO, A.Y. CHO, D.C. OAKLEY, C.J. VINEIS et G.W. TURNER (2007). « Terahertz quantum-cascade-laser source based on intracavity difference-frequency generation ». Dans : *Nature Photonics* 1 (5 2007), p. 288–292. DOI : 10.1038/nphoton.2007.70. Cf. p. 5.
- BEVILACQUA, G., E.E. VOGEL et O. MUALIN (2004). « Jahn-Teller effect in the emission and absorption spectra of ZnSe:Cr^{2+} and ZnSe:Cr^+ ». Dans : *Physical Review B* 70.7 (août 2004), p. 1–7. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.075206. Cf. p. 16.
- BHASKAR, S., P.S. DOBAL, B.K. RAI, R.S. KATIYAR, H.D. BIST et J. NDAP (1999). « Photoluminescence study of deep levels in Cr-doped ZnSe ». Dans : *Journal of Applied Physics* 85.1, p. 439–443. DOI : 10.1063/1.369404. Cf. p. 37.
- BOER, K.W. (1992). *Survey of semiconductor physics*. T. 2. Van Nostrand Reinhold. Cf. p. 24.
- BRENNAN, K. (1988). « Theory of high-field electronic transport in bulk ZnS and ZnSe ». Dans : *Journal of Applied Physics* 64, p. 4024. Cf. p. 45.
- BRINGUIER, E. (1994). « Tentative anatomy of ZnS-type electroluminescence ». Dans : *Journal of Applied Physics* 75, p. 4291. Cf. p. 47.
- BURGER, A., K. CHATTOPADHYAY, J.O. NDAP, X. MA, S.H. MORGAN, C.I. RABLAU, C.H. SU, S. FETH, R.H. PAGE et K.I. SCHAFFERS (2001). « Preparation conditions of chromium doped ZnSe and their infrared luminescence properties ». Dans : *Journal of Crystal Growth* 225.2, p. 249–256. Cf. p. 12, 13.

- CAO, H., Y.G. ZHAO, S.T. HO, E.W. SEELIG, Q.H. WANG et R.P.H. CHANG (1999). « Random Laser Action in Semiconductor Powder ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 82.11 (mar. 1999), p. 2278–2281. DOI : 10.1103/PhysRevLett.82.2278. Cf. p. 40.
- CARRIG, T., C.B. RAWLE, I.T. MCKINNIE, G.J. WAGNER, S.E. CHRISTENSEN et D.C. SENFT (2002). « Dual-band Cr:ZnSe laser pump-tuned OPOs ». Dans : *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications*. Optical Society of America, FC6. Cf. p. 2.
- CARRIG, T.J., G.J. WAGNER, W.J. ALFORD et A. ZAKEL (2004). « Chromium-doped chalcogenide lasers ». Dans : éd. par Alphan SENNAROGLU, James G. FUJIMOTO et Clifford R. POLLOCK. T. 5460. 1. Strasbourg, France : SPIE, p. 74–82. DOI : 10.1117/12.549032. Cf. p. 39.
- CHATTERJEE, P.K., A.J. ROSA et B.G. STREETMAN (1973). « Luminescence in ZnSe with Na and Al doping ». Dans : *Journal of Luminescence* 8.2, p. 176–182. ISSN : 0022-2313. DOI : DOI:10.1016/0022-2313(73)90103-8. Cf. p. 47.
- DEAN, P.J., B.J. FITZPATRICK et R.N. BHARGAVA (1982). « Optical properties of ZnSe doped with Ag and Au ». Dans : *Phys. Rev. B* 26.4 (août 1982), p. 2016–2035. DOI : 10.1103/PhysRevB.26.2016. Cf. p. 23.
- DELOACH, L.D., R.H. PAGE, G.D. WILKE, S.A. PAYNE et W.F. KRUPKE (1996). « Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media ». Dans : *IEEE Journal of Quantum Electronics* 32.6, p. 885–895. Cf. p. 6, 22, 27, 39, 45, 63.
- DEMIRBAS, U. et A. SENNAROGLU (2006). « Intracavity-pumped Cr²⁺:ZnSe laser with ultra-broad tuning range between 1880 and 3100 nm ». Dans : *Opt. Lett.* 31.15, p. 2293–2295. DOI : 10.1364/OL.31.002293. Cf. p. 40.
- FAIST, J., F. CAPASSO, D.L. SIVCO, C. SIRTORI, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO (1994). « Quantum cascade laser: an intersub-band semiconductor laser operating above liquid nitrogen temperature ». Dans : *Electronics Letters* 30.11 (mai 1994), p. 865–866. ISSN : 0013-5194. Cf. p. 5.
- FAURIE, J. et E. TOURNIÉ (2000). « ZnSe-based heterostructures for blue-green lasers ». Dans : *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* 1.1, p. 23–33. ISSN : 1296-2147. DOI : 10.1016/S1296-2147(00)00109-8. Cf. p. 45.
- FEDOROV, V.V., A. GALLIAN, I. MOSKALEV et S.B. MIROV (2007). « En route to electrically pumped broadly tunable middle infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors ». Dans : *Journal of Luminescence* 125.1-2, p. 184–195. DOI : 10.1016/j.jlumin.2006.08.010. Cf. p. 49, 59, 97.
- GALLIAN, A., V.V. FEDOROV, J. KERNAL, J. ALLMAN, S.B. MIROV, E.M. DIANOV, A.O. ZABEZHAYLOV et I.P. KAZAKOV (2005a). « En route to electrically pumpable Cr²⁺-doped II-VI semiconductor lasers broadly tunable over middle-infrared range of optical spectra ». Dans : *Advanced Solid-State Photonics (TOPS)*. Optical Society of America, p. 246. Cf. p. 49.
- GALLIAN, A., V.V. FEDOROV, J. KERNAL, S.B. MIROV et V.V. BADIKOV (2005b). « Laser Oscillation at 2.4 μ m from Cr²⁺ in ZnSe Optically Pumped over Cr Ionization Transitions ». Dans : *Advanced Solid-State Photonics (TOPS)*. Cf. p. 40, 145.

- GODLEWSKI, M. et M. KAMINSKA (1980). « The chromium impurity photogeneration transitions in ZnS, ZnSe and ZnTe ». Dans : *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13.35, p. 6537–6545. DOI : 10.1088/0022-3719/13/35/013. Cf. p. 12, 26, 36–38, 63, 145.
- GODLEWSKI, M., A.J. ZAKRZEWSKI et V.Y. IVANOV (2000). « Auger-type excitation and de-excitation processes in rare earth and transition metal doped semiconductors ». Dans : *Journal of Alloys and Compounds* 300-301, p. 23–31. ISSN : 0925-8388. DOI : DOI : 10.1016/S0925-8388(99)00708-2. Cf. p. 49.
- GORDON, N. (1981). « Electroluminescence by impact excitation in ZnS:Mn and ZnSe:Mn Schottky diodes ». Dans : *IEEE Transactions on Electron Devices* 28 (avr. 1981), p. 434–436. Cf. p. 47.
- GREBE, G., G. ROUSSOS et H.J. SCHULZ (1976). « Cr²⁺ excitation levels in ZnSe and ZnS ». Dans : *Journal of Physics C: Solid State Physics* 9.24, p. 4511–4516. Cf. p. 13–15.
- HAASE, M.A., J. QIU, J.M. DEPUYDT et H. CHENG (1991). « Blue-green laser diodes ». Dans : *Applied Physics Letters* 59.11, p. 1272–1274. DOI : 10.1063/1.105472. Cf. p. 43.
- Haidar, R., P. KUPECEK, E. ROSENCHER, R. TRIBOULET et P. LEMASSON (2003). « Quasi-phase-matched difference frequency generation (8–13 μ m) in an isotropic semiconductor using total reflection ». Dans : *Applied Physics Letters* 82.8, p. 1167–1169. DOI : 10.1063/1.1557326. Cf. p. 5.
- HANST, P.L., A.S. LEFOHN et B.W. GAY (1973). « Detection of Atmospheric Pollutants at Parts-per-Billion Levels by Infrared Spectroscopy ». Dans : *Appl. Spectrosc.* 27.3, p. 188–198. Cf. p. 2.
- HEATONIII, J., G. HAMMOND et R.B. GOLDNER (1972). « Time-of-Flight Mobility and Trapping Results for ZnSe ». Dans : *Applied Physics Letters* (jan. 1972). Cf. p. 134.
- HESSE, J. et H. PREIER (1975). « Festkörperprobleme 15 ». Dans : Plenum Press. Chap. Lead salt laser diodes, p. 229–251. DOI : 10.1007/BFb0107380. Cf. p. 2.
- HINES, M.A. et P. GUYOT-SIONNEST (1998). « Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (19 1998), p. 3655–3657. DOI : 10.1021/jp9810217. Cf. p. 45.
- IVANOV, V.Y., Y.G. SEMENOV, M. SURMA et M. GODLEWSKI (1996). « Anti-Stokes luminescence in chromium-doped ZnSe ». Dans : *Phys. Rev. B* (août 1996), p. 4696–4701. DOI : 10.1103/PhysRevB.54.4696. Cf. p. 37.
- JAECK, J., R. HAIDAR, E. ROSENCHER, M. CAES, M. TAUUVY, S. COLLIN, N. BARDOU, J.L. PELOUARD, F. PARDO et P. LEMASSON (2006). « Room-temperature electroluminescence in the mid-infrared (2-3 μ m) from bulk chromium-doped ZnSe ». Dans : *Opt. Lett.* 31.23, p. 3501–3503. Cf. p. 53, 61.
- JONES, G. et J. WOODS (1976). « The electrical properties of zinc selenide ». Dans : *Journal of Physics D: Applied Physics* 9.5, p. 799–810. Cf. p. 45, 130, 134, 161.
- JOULLIÉ, A., P. CHRISTOL, A.N. BARANOV et A. VICET (2003). « Solid-State Mid-Infrared Laser Sources ». Dans : éd. par I.T. SOROKINA et K.L. VODOPYANOV. *Topics in Applied Physics* vol. 89. Springer Berlin / Heidelberg. Chap. Mid-infrared 2 – 5 μ m heterojunction laser diodes, p. 1–59. DOI : 10.1007/3-540-36491-9_11. Cf. p. 5.

- KALASHNIKOV, V. (2003). « Multipulse operation and limits of the Kerr-lens mode-locking stability ». Dans : *IEEE Journal of Quantum Electronics* 39 (fév. 2003), p. 323–336. DOI : 10.1109/JQE.2002.807204. Cf. p. 40.
- KERNAL, J., V.V. FEDOROV, A. GALLIAN, S.B. MIROV et V.V. BADIKOV (2005). « 3.9 – 4.8 μm gain-switched lasing of Fe:ZnSe at room temperature ». Dans : *Optics Express* 13.26, p. 10608–10615. Cf. p. 26.
- KIM, C., J. PEPPERS, V.V. FEDOROV et S.B. MIROV (2009). « Mid-IR Electroluminescence of Cr:ZnSe crystals co-doped with Donor and Acceptor impurities ». Dans : *CLEO/IQEC*. Optical Society of America. Cf. p. 82, 97.
- KITTEL, C. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley et Sons. ISBN : 0-471-11181-3. Cf. p. 14.
- KOECHNER, W. (1996). *State Laser Engineering*. T. 1. Springer Berlin / Heidelberg. DOI : 10.1007/0-387-29338-8. Cf. p. 6.
- KORANDA, P., H. JELÌNKOVÁ, J. SULC, M. NEMEC, M.E. DOROSHENKO, T.T. BASIEV, V.K. KOMAR et M.B. KOSMYNA (2007). « ZnSe:Cr²⁺ coherently pumped laser ». Dans : *Optical Materials* 30.1. Selected papers from the 4th International Symposium on Laser, Scintillator and Nonlinear Optical Matetials: ISLNOM-4, 4th International Symposium on Laser, Scintillator and Nonlinear Optical Materials, p. 149 –151. ISSN : 0925-3467. DOI : 10.1016/j.optmat.2006.11.020. Cf. p. 40.
- KRANZER, D. (1973). « Hall and drift mobility of polar p-type semiconductors. II. Application to ZnTe, CdTe, and ZnSe ». Dans : *Journal of Physics C: Solid State Physics* 6, p. 2977–2987. Cf. p. 45.
- LAD, A.D., P.P. KIRAN, G.R. KUMAR et S. MAHAMUNI (2007). « Three-photon absorption in ZnSe and ZnSe/ZnS quantum dots ». Dans : *Applied Physics Letters* 90.13, 133113, p. 133113. DOI : 10.1063/1.2714994. Cf. p. 45.
- LAMPERT, M.A. et P. MARK (1970). *Current injection in solids*. Academic press, New York. Cf. p. 125, 126, 161.
- LEHR, M.U., B. LITZENBURGER, J. KREISSL, U.W. POHL, H.R. SELBER, H.J. SCHULZ, A. KLIMAKOW et L. WORSCHICH (1997). « Identification of near-infrared Cr²⁺ luminescence in ZnSe ». Dans : *J. Phys.: Condens. Matter* 9, p. 753–763. Cf. p. 33.
- LEMASSON, P., J.O. NDAP, S. FUSIL et A. RIVI (1998). « New results and trends in the solid phase recrystallization of ZnSe ». Dans : *Materials Letters* 36.1-4, p. 162–166. ISSN : 0167-577X. DOI : 10.1016/S0167-577X(98)00020-2. Cf. p. 18.
- LEUNG, Y.P., W.C.H. CHOY, I. MARKOV, G.K.H. PANG, H.C. ONG et T.I. YUK (2006). « Synthesis of wurtzite ZnSe nanorings by thermal evaporation ». Dans : *Applied Physics Letters* 88.18, 183110, p. 183110. DOI : 10.1063/1.2200155. Cf. p. 11.
- LISCHKA, K. (1982). « Bound defect states in IV–VI semiconductors ». Dans : *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 29 (4 1982), p. 177–189. DOI : 10.1007/BF00615064. Cf. p. 2.
- LIVINGSTONE, A.W., K. TURVEY et J.W. ALLEN (1973). « Electroluminescence in forward-biased zinc selenide Schottky diodes ». Dans : *Solid-State Electronics* 16.3, p. 351 –356. ISSN : 0038-1101. DOI : DOI:10.1016/0038-1101(73)90009-9. Cf. p. 47.

- LUKE, L., V.V. FEDOROV, I. MOSKALEV, A. GALLIAN et S.B. MIROV (2006). « Middle-infrared electroluminescence of n-type Cr-doped ZnSe crystals ». Dans : éd. par Hanna J. HOFFMAN et Ramesh K. SHORI. T. 6100. 1. San Jose, CA, USA : SPIE, 61000Y. DOI : 10.1117/12.646935. Cf. p. 59, 123.
- LUO, M. (2006). « Transition-Metal Ions in II-VI Semiconductors: ZnSe and ZnTe ». Dans : (mai 2006), p. 1–155. Cf. p. 13, 22, 45, 84.
- MACH, R., W. GERICKE, H. TREPTOW et W. LUDWIG (1978). « Direct impact excitation of luminescent centres in ZnSe single crystals ». Dans : *Physica Status Solidi (a)* 49.2. Cf. p. 47.
- MAIMAN, T.H. (1961). « Stimulated Optical Emission in Fluorescent Solids. I. Theoretical Considerations ». Dans : *Phys. Rev.* 123.4 (août 1961), p. 1145–1150. DOI : 10.1103/PhysRev.123.1145. Cf. p. 5, 33.
- MARPLE, D.T.F. (1964). « Electron Effective Mass in ZnSe ». Dans : *Journal of Applied Physics* 35.6, p. 1879–1882. DOI : 10.1063/1.1713761. Cf. p. 13, 22.
- MIROV, S. et V. FEDOROV (2008). « Mid-Infrared Coherent Sources and Applications ». Dans : chap. New Regimes of Excitation and Mid-IR Lasing of Transition Metal Doped II–VI Crystals, p. 261–314. DOI : 10.1007/978-1-4020-6463-0_8. Cf. p. 40.
- MIROV, S., V. FEDOROV, I. MOSKALEV, D. MARTYSHKIN et C. KIM (2009). « Progress in Cr²⁺ and Fe²⁺ doped mid-IR laser materials ». Dans : *Laser and Photonics Review* 9999 (9999 2009), p. 1863–8899. DOI : 10.1002/lpor.200810076. Cf. p. 40, 97.
- MIROV, S.B., V.V. FEDOROV, K. GRAHAM, I.S.M. and V V BADIKOV et V. PANYUTIN (2002). « Erbium fiber laser-pumped continuous-wave microchip Cr²⁺:ZnS and Cr²⁺:ZnSe lasers ». Dans : *Opt. Lett.* 27.11, p. 909–911. DOI : 10.1364/OL.27.000909. Cf. p. 39.
- MOND, M., D. ALBRECHT, H.M. KRETSCHMANN, E. HEUMANN et G. HUBER (2001). « Erbium Doped Fibre Amplifier Pumped Cr²⁺:ZnSe Laser ». Dans : *physica status solidi (a)* 188 (4 2001), R3–R5. Cf. p. 39.
- MOND, M., D. ALBRECHT, E. HEUMANN, G. HUBER, S. KÜCK, V.I. LEVCHENKO, V.N. YAKIMOVICH, V.G.S. and V E KISEL, N.V. KULESHOV, M. RATTUNDE, J.S. and R. KIEFER et J. WAGNER (2002). « 1.9 μ m and 2.0 μ m laser diode pumping of Cr²⁺:ZnSe and Cr²⁺:CdMnTe ». Dans : *Opt. Lett.* 27.12, p. 1034–1036. DOI : 10.1364/OL.27.001034. Cf. p. 39, 40.
- MOSKALEV, I.S., V.V. FEDOROV, S.B. MIROV, P.A. BERRY et K.L. SCHEPLER (2009). « 12-Watt CW Polycrystalline Cr²⁺:ZnSe Laser Pumped by Tm-Fiber Laser ». Dans : *Advanced Solid-State Photonics*. Optical Society of America, WB30. Cf. p. 39, 40.
- NDAP, J.O., K. CHATTOPADHYAY, O.O. ADETUNJI, D.E. ZELMON et A. BURGER (2002). « Thermal diffusion of Cr²⁺ in bulk ZnSe ». Dans : *Journal of Crystal Growth* 240.1, p. 176–184. Cf. p. 19.
- NYGREN, B., J.T. VALLIN et G.A. SLACK (1972). « Direct observation of the Jahn-Teller splitting in ZnSe:Cr²⁺ ». Dans : *Solid State Communications* 11.1, p. 35–38. ISSN : 0038-1098. DOI : 10.1016/0038-1098(72)91124-6. Cf. p. 15, 28.
- ÖZSAN, M. (1975). « Electroluminescence in zinc selenide ». Dans : *Solid-State Electronics* 18.6, p. 519–527. Cf. p. 47.

- PAGE, R.H., K.I. SCHAFFERS, L.D. DELOACH, G.D. WILKE, F.D. PATEL et J.B. TASSANO (1997). « Cr²⁺-doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers ». Dans : *Quantum Electronics, IEEE Journal of* 33.4 (avr. 1997), p. 609–619. ISSN : 0018-9197. DOI : 10.1109/3.563390. Cf. p. 34, 60, 182.
- PINTO, J.F., L. ESTEROWITZ et G.H. ROSENBLATT (1994). « Tm³⁺:YLF laser continuously tunable between 2.20 and 2.46 μm ». Dans : *Opt. Lett.* 19.12, p. 883–885. DOI : 10.1364/OL.15.000486. Cf. p. 6.
- PODLIPENSKY, A.V., V.G. SHCHERBITSKY, N.V. KULESHOV, V.P. MIKHAILOV, V.I. LEVCHENKO et V.N. YAKIMOVICH (1999). « Cr²⁺:ZnSe and Co²⁺:ZnSe saturable-absorber Q switches for 1.54 – μm Er:glass lasers ». Dans : *Optics Letters* 24.14, p. 960–962. Cf. p. 40.
- PODLIPENSKY, A.V., V.G. SHCHERBITSKY, N.V. KULESHOV, V.I. LEVCHENKO, V.N. YAKIMOVICH, M. MOND, E. HEUMANN, G. HUBER, H. KRETSCHMANN et S. K (2001). « Efficient laser operation and continuous-wave diode pumping of Cr²⁺:ZnSe single crystals ». Dans : *Applied Physics B: Lasers and Optics* 72.2, k143–k146. DOI : 10.1007/s003400000503. Cf. p. 39.
- PRADELLA, H. et U.W. POHL (1987). « Luminescence of the Cr⁺ Centre in ZnSe ». Dans : *physica status solidi (b)* 141 (2 1987), k143–k146. DOI : 10.1002/pssb.2221410240. Cf. p. 33.
- QIU, J., J.M. DEPUYDT, H. CHENG et M.A. HAASE (1991). « Heavily doped p-ZnSe:N grown by molecular beam epitaxy ». Dans : *Applied Physics Letters* 59.23, p. 2992–2994. DOI : 10.1063/1.105821. Cf. p. 43.
- RABLAU, C.I. (1999). « Photoluminescence and Optical Absorption Spectroscopy of Infrared Materials Cr²⁺:ZnSe and ZnGeP₂ ». Thèse de doct., p. 1–215. Cf. p. 2, 3, 27, 28, 32, 33, 71, 75, 182.
- RABLAU, C.I., J.O. NDAP, X. MA, A. BURGER et N.C. GILES (1999). « Absorption and photoluminescence spectroscopy of diffusion-doped ZnSe:Cr²⁺ ». Dans : *Journal of Electronic Materials* 28.6, p. 678–682. DOI : 10.1007/s11664-999-0053-7. Cf. p. 13, 26, 32, 63, 74.
- RUDA, H.E. (1986). « Theoretical study of hole transport in ZnSe ». Dans : *Journal of Applied Physics* 59, p. 3516. Cf. p. 45, 130.
- RZEPKA, E., J.P. ROGER, P. LEMASSON et R. TRIBOULET (1999). « Optical transmission of ZnSe crystals grown by solid phase recrystallization ». Dans : *Journal of Crystal Growth* 197.3, p. 480–484. ISSN : 0022-0248. DOI : 10.1016/S0022-0248(98)00773-8. Cf. p. 16.
- SCAMARCIO, G., F. CAPASSO, A.L. HUTCHINSON, T. TANBUN-EK, D. SIVCO et A.Y. CHO (1996). « Narrow-band electroluminescence at 3.5 μm from impact excitation and ionization of Fe²⁺ ions in InP ». Dans : *Applied Physics Letters* 68.10, p. 1374–1376. DOI : 10.1063/1.116084. Cf. p. 45, 46, 161.
- SENNAROGLU, A. et U. DEMIRBAS (2006). « Solid-State Lasers and Applications ». Dans : éd. par Alphan SENNAROGLU. CRC Press. Chap. Tunable Cr²⁺:ZnSe Lasers in the Mid-Infrared, p. 113–163. Cf. p. 11, 43, 50.

- SHAN, C.X., Z. LIU, X.T. ZHANG, C.C. WONG et S.K. HARK (2006). « Wurtzite ZnSe nanowires: growth, photoluminescence, and single-wire Raman properties ». Dans : *Nanotechnology* 17.22, p. 5561–5564. Cf. p. 11.
- SHIONOYA, S. (1998). « Luminescence of Solids ». Dans : éd. par D. R. VIJ. Plenum Press. Chap. Photoluminescence. Cf. p. 23, 35.
- SHOCKLEY, W. et W.T. READ (1952). « Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons ». Dans : *Phys. Rev.* 87.5 (sept. 1952), p. 835–842. DOI : 10.1103/PhysRev.87.835. Cf. p. 127.
- SOROKIN, E. (2008). « Ultrabroadband Solid-State Lasers in Trace Gas Sensing ». Dans : chap. Broadband Mid-Infrared Solid-State Lasers, p. 557–574. DOI : 10.1007/978-1-4020-6463-0_19. Cf. p. 40.
- SOROKIN, E. et I.T. SOROKINA (2002). « Tunable diode-pumped continuous-wave Cr:ZnSe laser ». Dans : *Applied Physics Letters* 80, p. 3289. DOI : 10.1063/1.1479214. Cf. p. 39, 40.
- SOROKINA, I.T. (2004). « Cr²⁺-doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics ». Dans : *Optical Materials* 26.4, p. 395–412. Cf. p. 4, 6, 12, 22, 43, 45, 125, 156.
- (2008). « Mid-Infrared Coherent Sources and Applications ». Dans : chap. Broadband Mid-Infrared Solid-State Lasers, p. 225–260. DOI : 10.1007/978-1-4020-6463-0_7. Cf. p. 13, 16, 22, 26, 39.
- SOROKINA, I.T., E. SOROKIN, S. MIROV, V. FEDOROV, V. BADIKOV, V. PANYUTIN et K.I. SCHAFFERS (2002). « Broadly tunable compact continuous-wave Cr²⁺:ZnS laser ». Dans : *Opt. Lett.* 27.12, p. 1040–1042. DOI : 10.1364/OL.27.001040. Cf. p. 39.
- SOROKINA, I.T., E. SOROKIN, V.G. SHCHERBITSKY, N.V. KULESHOV, G. ZHU et M.A. NOGINOV (2004). « Room-temperature lasing in nanocrystalline Cr²⁺:ZnSe random laser ». Dans : *Advanced Solid-State Photonics (TOPS)*. Optical Society of America, p. 376. Cf. p. 40.
- SOROKINA, I.T. et E. SOROKIN (2007). « Chirped-Mirror Dispersion Controlled Femtosecond Cr:ZnSe Laser ». Dans : *Advanced Solid-State Photonics*. Optical Society of America, WA7. Cf. p. 40.
- STONEMAN, R.C. et L. ESTEROWITZ (1990). « Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm:YAG and Tm:YSGG cw lasers ». Dans : *Opt. Lett.* 15.9, p. 486–488. DOI : 10.1364/OL.15.000486. Cf. p. 6.
- SURMA, M., M. GODLEWSKI et T. SURKOVA (1994). « Iron and chromium impurities in ZnSe as centers of nonradiative recombination ». Dans : *Physical Review-Section B-Condensed Matter* (jan. 1994). Cf. p. 26, 43.
- SURMA, M., A.J. ZAKRZEWSKI et M. GODLEWSKI (1995). « Nonradiative recombination processes in nickel- and iron-doped ZnS and ZnSe studied by photoinduced electron-spin resonance ». Dans : *Phys. Rev. B* 52.16 (oct. 1995), p. 11879–11883. DOI : 10.1103/PhysRevB.52.11879. Cf. p. 49.
- SZE, S.M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley et Sons. Cf. p. 23, 28, 125, 126.

- TACKE, M. (2001). « Lead-Salt Lasers ». Dans : *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 359.1780, p. 547–566. DOI : 10.1098/rsta.2000.0742. Cf. p. 2.
- TARTAGLINO, U., T. ZYKOVA-TIMAN, F. ERCOLESSI et E. TOSATTI (2005). « Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems ». Dans : *Physics Reports* 411.5, p. 291–321. DOI : 10.1016/j.physrep.2005.01.004. Cf. p. 84.
- TITLE, R.S. (1963). « Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} in cubic ZnS ». Dans : *Physical Review* 131.2 (avr. 1963), p. 623–627. Cf. p. 13.
- (1964). « Paramagnetic-Resonance Spectra of the $3d^5$ Configuration of Chromium in ZnSe and ZnTe ». Dans : *Physical Review* 133.6A (avr. 1964), p. 1613–1616. Cf. p. 13.
- TITTEL, F.K., D. RICHTER et A. FRIED (2003). « Solid-State Mid-Infrared Laser Sources ». Dans : éd. par I.T. SOROKINA et K.L. VODOPYANOV. *Topics in Applied Physics* vol. 89. Springer Berlin / Heidelberg. Chap. Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy, p. 458–529. DOI : 10.1007/3-540-36491-9_11. Cf. p. 2, 3.
- TRIBOULET, R., J.O. NDAP, A. TROMSON-CARLI, P. LEMASSON, C. MORHAIN et G. NEU (1996). « Growth by solid phase recrystallization and assessment of large ZnSe crystals of high purity and structural perfection ». Dans : *Journal of Crystal Growth* 159.1-4. Proceedings of the seventh international conference on II-VI compounds and devices, p. 156–160. ISSN : 0022-0248. DOI : DOI:10.1016/0022-0248(95)00721-0. Cf. p. 18.
- VALLIN, J.T., G.A. SLACK, S. ROBERTS et A.E. HUGHES (1970). « Infrared absorption in some II-VI compounds doped with Cr ». Dans : *Physical Review B* 2.11, p. 4313–4333. Cf. p. 16, 33, 64, 66.
- VANMIL, B.L., A.J. PTAK, L. BAI, L. WANG, M. CHIRILA, N.C. GILES, T.H. MYERS et L. WANG (2002). « Heavy Cr doping of ZnSe by molecular beam epitaxy ». Dans : *Journal of Electronic Materials* 31 (7 2002), p. 770–775. DOI : 10.1007/s11664-002-0234-0. Cf. p. 17.
- VIVET, N., M. MORALES, M. LEVALOIS, J.L. DOUALAN et R. MONCORGÉ (2007). « Photoluminescence properties of Cr^{2+} :ZnSe films deposited by radio frequency magnetron cosputtering ». Dans : *Applied Physics Letters* 90.18 (jan. 2007), p. 181915. DOI : 10.1063/1.2735284. Cf. p. 32, 63.
- WAGNER, G.J., T.J. CARRIG, R.H. PAGE, K.I. SCHAFFERS, J. NDAP, X. MA et A. BURGER (1999). « Continuous-wave broadly tunable Cr^{2+} :ZnSe laser ». Dans : *Opt. Lett.* 24.1, p. 19–21. DOI : 10.1364/OL.24.000019. Cf. p. 39, 40.
- ZHU, Z., H. MORI et T. YAO (1992). « Extremely low resistivity, high electron concentration ZnSe grown by planar-doping method ». Dans : *Applied Physics Letters* 61.23, p. 2811–2813. DOI : 10.1063/1.108045. Cf. p. 43.

Table des figures

1	Spectre de transmission infrarouge de l'atmosphère	3
2	Spectre d'absorption de l'eau dans les milieux biologiques	4
3	Schéma de principe d'un oscillateur paramétrique optique pompé par Cr:ZnSe	4
4	Schéma de principe d'un laser Cr:ZnSe pompé électriquement	7
1.1	Maille cristalline du ZnSe	12
1.2	Diagramme de TANABE–SUGANO du Cr:ZnSe	14
1.3	Niveaux électroniques du Cr ²⁺ inclus dans la maille cristalline tétraédrique du ZnSe. Pour simplifier, le couplage spin-orbite n'a pas été représenté. . . .	15
1.4	Méthode de dopage en chrome pendant la croissance cristalline	17
1.5	Schéma de la méthode de recristallisation en phase solide (SPR)	18
1.6	Évolution du cristal pendant la SPR, réalisé par le CNRS/GEMAC; a) après 48h de recuit, on observe la formation d'un grain dominant. b) à la fin du processus	19
1.7	Schéma de la méthode de dopage des échantillons	20
2.1	Diagramme de la bande interdite d'un semi-conducteur	23
2.2	Schéma de structure de bande des semi-conducteur à gap direct et indirect .	24
2.3	Mécanismes de photoluminescence intrinsèque : la figure (a) correspond à la recombinaison bande-à-bande, la figure (b), présente l'influence d'un métal de transition en milieu de gap qui sert de centre de recombinaison pour une paire électron-trou.	25
2.4	Mécanismes de photoluminescence extrinsèque : recombinaison des niveaux donneurs et accepteurs. La figure (a) correspond à une émission entre une impureté vers la bande associée. La longueur d'onde d'émission est liée à l'énergie d'ionisation de l'impureté considérée. La figure (b) correspond à la recombinaison entre deux centres donneur et accepteur.	25

2.5	Spectre d'émission visible lors d'une excitation à 355nm réalisé par RABLAU 1999 à basse température (4 K)	27
2.6	Spectre dans le domaine visible de transmission du ZnSe et Cr:ZnSe	29
2.7	Aspect de différents échantillons en fonction du dopage	30
2.8	Spectre de transmission visible et infrarouge des échantillons	31
2.9	Effet de la concentration sur la durée de vie de l'émission infrarouge entre 2 et 3um	32
2.10	Spectres d'émission et d'absorption du Cr:ZnSe, d'après PAGE et al. 1997	34
2.11	Diagramme de configuration de deux états du système $\{ion + maille\}$	35
2.12	Diagramme d'émission et d'absorption avec une analogie avec les lasers à quatre niveaux.	36
2.13	Diagramme de configuration des états du chrome dans ZnSe	38
2.14	Schéma du mécanisme de photo-excitation	39
3.1	Structure de bande du ZnSe	44
3.2	Mécanisme d'électroluminescence dans l'InP :Fe	46
3.3	Mécanismes d'excitation électrique du chrome	48
4.1	Montage expérimental préliminaire	55
4.2	Montage expérimental pour la caractérisation électrique et optique	56
4.3	Caractéristiques intensité-tension pour l'échantillon A2	57
4.4	Caractéristiques intensité-tension-émission de l'échantillon A2	58
4.5	Émission infrarouge	59
4.6	Spectre de transmission du filtre interférentiel tournant	60
4.7	Comparaison des spectres d'émission photoluminescente et électroluminescente	60
5.1	Principe de fonctionnement d'un FTIR	66
5.2	Mesures de transmission de Cr:ZnSe	67
5.3	Principe de la spectroscopie de masse d'ions secondaires	68
5.4	Principe de la spectroscopie de masse de décharge luminescente	70
5.5	Spectre d'absorption du chrome dans ZnSe pour la série d'échantillon A	72
5.6	Spectre d'absorption du chrome dans ZnSe pour la série d'échantillon B	73
5.7	Simulation du coefficient d'absorption du Cr :ZnSe en fonction de la concentration	75
5.8	Cartographie électrique de l'échantillon A1	76
5.9	Cartographie électrique de l'échantillon B1	77
5.10	Schéma d'un empilement cristallin du cubique face centrée	78
5.11	Macles sur un échantillon de ZnSe	78
5.12	Spectres d'absorption de différents cubes provenant de chez Moltech	80
5.13	Schéma de la maille cristalline de Cr:ZnSe	81
5.14	État des échantillons Neyco et Waferworld après dopage	83
5.15	État de la surface de l'échantillon Neyco (110) après une expérience de diffusion	83
5.16	État de la surface de l'échantillon Waferworld (100) après un dopage par diffusion	84

5.17	Mesures SIMS dans la profondeur de l'échantillon B3	86
6.1	Défauts de polissage des échantillons de Cr:ZnSe	90
6.2	Procédé de dépôt d'électrodes métalliques par la technique de lift-off	92
6.3	Électrode de Cr/Au déposé sur des échantillon de Cr:ZnSe	93
6.4	Découpe d'un échantillon et qualité des facettes clivées	94
6.5	Montage des dispositifs de Cr:ZnSe	94
6.6	Second type d'électrode pour les dispositifs de seconde génération	95
6.7	Voies d'amélioration envisagées	96
6.8	Spectre d'absorption infrarouge d'échantillon de Cr:ZnSe et Al:Cr:ZnSe	97
6.9	Echecs des procédés de dépôts d'aluminium	99
6.10	Montage expérimental et mesures de conductivité du ZnSe	101
6.11	Montage expérimental d'électroluminescence sous haute tension pulsée	103
6.12	Émission infrarouge lors d'une excitation optique à 505nm et une excitation électrique	104
6.13	Émission infrarouge sous excitation optique et électrique	105
7.1	Mécanisme d'excitation et recombinaison pour une énergie d'excitation supérieure au gap semi-conducteur	110
7.2	Mécanismes de photo-excitation du chrome dans ZnSe, le cas des défauts profonds	111
7.3	Expérience de photo-conductivité spectrale.	112
7.4	Deux configurations électriques possibles pour réaliser les expériences de photo-conductivité	113
7.5	Influence du positionnement de l'excitation lumineuse lors de la mesure en surface	114
7.6	Schématisation du montage expérimental de photo-conductivité dans le cas des échantillons de première génération	116
7.7	Mesures de photo-conductivité spectrale pour l'échantillon A1	117
7.8	Mesures de photo-conductivité spectrale pour l'échantillon MT24	119
8.1	Mécanisme de l'injection optique pour $h\nu > E_{\text{gap}}$ proche d'une électrode polarisée	124
8.2	Simulation du transport à -4kV/cm et pour 5mW d'excitation optique	129
8.3	Caractéristiques intensité-tension issue des simulations du transport	131
8.4	Montage expérimental de mesure de caractéristiques IV sous une excitation à 405nm	132
8.5	Photographie d'un échantillon lors d'une mesures de caractéristiques intensité-tension sous excitation	132
8.6	Mesures de caractéristiques intensité-tension pour différentes puissances d'excitation optiques à 405nm	133
8.7	Mesures de caractéristiques intensité-haute tension pour différentes puissance d'excitation optiques à 405nm	135

9.1	Schéma de principe des expériences d'émission sous excitations optique et électrique	138
9.2	Photographie du montage expérimental d'émission sous excitation optique et électrique	139
9.3	Schéma du montage de l'émission infrarouge sous excitation à 405nm et excitation électrique à -1800V	141
9.4	Images de l'émission infrarouge à 405nm	142
9.5	Profils de l'émission infrarouge de l'échantillon MT2443	142
9.6	Montage expérimental pour l'étude de la photoluminescence	145
9.7	Images de l'émission infrarouge pour différentes puissance d'excitation	146
9.8	Profils d'émission infrarouge pour une excitation à 532nm	147
9.9	Émission infrarouge sous excitation optique à 505nm et électrique	148
9.10	Localisation de l'émission infrarouge sous l'électrode métallique	149
9.11	Émission infrarouge vue par la face supérieure de l'échantillon MT1243	150
9.12	Mécanismes d'émission infrarouge pour une excitation à 532nm	151
9.13	Mécanisme de transport pendant l'excitation à 532nm	152
9.14	Profils d'émission dans la profondeur de l'échantillon MT2443	154
9.15	Montage expérimental « pompe-sonde »	155
9.16	Modulation de la puissance d'un laser à pompage optique par une seconde excitation	156
9.17	Résultats expérimentaux en vue d'obtenir les caractéristiques d'émission infrarouge	157
9.18	Caractéristiques Courant-Tension-Puissance incidente	159
9.19	Caractéristiques Émission infrarouge-Tension appliquée-Puissance reçue	160
9.20	Mesures du signal d'excès de luminescence infrarouge en fonction de la tension appliquée et de la puissance optique d'excitation	160
9.21	Méthode de mesure de la dynamique d'émission	164
9.22	Dynamique de l'émission infrarouge due à l'excitation électrique	164
9.23	Schéma d'un échantillon de troisième génération, vers un laser infrarouge massif entre 2 et 3 μm par pompage électrique ?	169

Liste des tableaux

1.1	Propriétés cristallographiques du ZnSe	13
2.1	Propriétés optiques du ZnSe	22
2.2	Récapitulatif des meilleurs performances obtenus par des laser à base de Cr:ZnSe	40
3.1	Propriétés électriques du Cr:ZnSe	45
5.1	Comparaison entre les dopages mesurées et attendues	81
5.2	Comparaisons des mesures de concentration en chrome	82
8.1	Paramètres utilisés pour la simulation	130
9.1	Liste des échantillons étudiés	171

Émission infrarouge sous champ électrique dans un cristal de ZnSe dopé au chrome

Résumé

Les sources cohérentes dans l'infrarouge proche sont très prometteuses pour de nombreuses applications, que ce soit en spectroscopie d'absorption pour la détection de gaz ou en imagerie médicale. Actuellement le Cr:ZnSe est un excellent matériau laser utilisé par pompage optique qui peut émettre de façon accordable entre 2 et 3 μm . Nous présentons ici nos résultats sur le phénomène d'électroluminescence infrarouge dans le Cr:ZnSe monocristallin. Obtenir une émission infrarouge par pompage électrique constitue en effet le premier pas vers la réalisation d'un laser pompé électriquement à base de Cr:ZnSe. Dans cet objectif, nous avons exploré les mécanismes d'excitation électro-optique dans un cristal massif, couplée à une étude phénoménologique des propriétés mécaniques et chimiques du matériau. Nos résultats de photoconductivité résolue spectralement (visible et proche ultra-violet) et de photoluminescence infrarouge exaltée par un champ électrique montrent l'intérêt d'une double excitation optique et électrique pour atteindre une émission efficace.

Infrared emission from chromium doped ZnSe single cristal under electrical field

Abstract

Light Sources in the near infrared are very promising for many applications such as absorption spectrometry of pollutants or in the medical field. Currently, Cr:ZnSe is commonly used as a laser medium through optical pumping for emission in the 2–3 μm spectral range. We present here our results on infrared electroluminescence in single cristal Cr:ZnSe. Emission of infrared light by electrical pumping is the first step toward an electrically pumped laser based on Cr:ZnSe. To this end, we explore electro-optical excitation mechanisms coupled with a heuristic study of chemical and mechanical properties of ZnSe. Our results on spectrally resolved photo-conductivity (in the visible and near ultra-violet domain) and electrically enhanced infrared photoluminescence show the potential of a double excitation, both electrical and optical, to reach an efficient infrared emission.