

N° ordre 940

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Spécialité : Matériaux, Technologie et Composants pour l'Electronique

par

Delphine LAGARDE

**Dynamique de spin dans des structures
semiconductrices à base de ZnO et de GaN**

Soutenue le 19 septembre 2008 devant la commission d'examen :

Rapporteur	Nicolas GRANDJEAN	Professeur, EPFL Lausanne
Rapporteur	Pierre GILLIOT	Chargé de Recherche, IPCMS-CNRS Strasbourg
Examinateur	Henri MARIETTE	Directeur de Recherche, CEA-CNRS Grenoble
Examinateur	François DEMANGEOT	Maître de Conférences, CEMES-CNRS Toulouse
Directeur de thèse	Thierry AMAND	Directeur de recherche, LPCNO-CNRS Toulouse
Directeur de thèse	Helene CARRERE	Maître de Conférences, LPCNO-CNRS Toulouse
Invité	Xavier MARIE	Professeur des Universités, LPCNO-CNRS Toulouse

Cette thèse a été préparée au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, UMR INSA-CNRS-UPS, à Toulouse.

Résumé de Thèse

Spécialité : Matériaux, Technologie et Composants pour l'Electronique

Nom : LAGARDE

Prénom : Delphine

Titre de la thèse en français : Dynamique de spin dans des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN

Soutenue le : 19 septembre 2008

Numéro d'ordre : 940

Nombre de pages : 161

Jury : N. GRANDJEAN, P. GILLIOT, H. MARIETTE, F. DEMANGEOT, H. CARRERE, T. AMAND, X. MARIE

Thèse effectuée au : Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets de l'Institut National des Sciences Appliquées.

RÉSUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS :

Ce travail de thèse est une contribution à l'étude de la dynamique de spin des porteurs dans les structures semiconductrices de grande énergie de bande interdite à base de GaN et de ZnO. Nous avons mis en oeuvre la technique de pompage optique orienté résolu en temps dans le domaine de l'ultra-violet pour mesurer les temps de relaxation de spin dans ces structures.

Les propriétés de spin du trou et de l'exciton ont été analysées dans des couches épitaxiées de ZnO à partir des propriétés de polarisation de la photoluminescence issue des complexes d'excitons piégés sur des donneurs neutres. Nous avons mesuré à la fois le temps de relaxation de spin et le temps de cohérence de spin du trou localisé et avons mis en évidence le temps de relaxation de spin rapide de l'exciton libre.

Nous avons également réalisé des études de pompage optique orienté sur des structures de GaN en phase cubique (blende de zinc), du matériau massif aux boîtes quantiques. Dans ces dernières, en analysant l'alignement optique de l'exciton dans des conditions d'excitation quasi-résonante, nous avons démontré le blocage de la relaxation de spin de l'exciton jusqu'à température ambiante.

MOTS-CLÉS : Spintronique, Electronique de spin, Spectroscopie ultra-rapide, Photoluminescence, Semiconducteurs grand gap, Semiconducteurs nitrides, hétérostructures semiconductrices...

Titre de la thèse en anglais :

Spin dynamics in GaN and ZnO-based semiconductor structures

RÉSUMÉ DE LA THÈSE EN ANGLAIS :

This thesis work is a contribution to the study of the spin dynamics of carriers in ZnO- or GaN-based wide bandgap semiconductor structures. We use time-resolved optical pumping experiments dedicated to the ultra-violet to measure spin relaxation times in those structures.

The spin properties of hole and exciton in epitaxial layers of ZnO have been analysed from the polarization properties of the photoluminescence detected from neutral-donor bound exciton complexes. We measure both the localized hole spin relaxation time and spin decoherence time and have evidenced the fast spin relaxation time of the free exciton.

We have also performed optical orientation experiments on cubic (zinc blende) GaN structures, from bulk material to quantum dots. In those, by studying the optical alignment of exciton spin under quasi-resonant excitation, we demonstrate the quenching of the exciton spin relaxation up to room temperature.

Remerciements

Je voudrais remercier ici toutes les personnes, et elles sont nombreuses, qui de près ou de loin ont contribué à ce travail de thèse.

En premier lieu, je remercie N. Grandjean et P. Gilliot pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je suis d'autant plus reconnaissante à P. Gilliot pour son accueil à deux reprises dans son équipe de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Je remercie également F. Demangeot pour avoir participé à ce jury et H. Mariette pour l'avoir présidé.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Nanophysique, Magnétisme et Optoélectronique devenu aujourd'hui le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets de l'INSA de Toulouse. Je voudrais exprimer ici toute ma reconnaissance à X. Marie et à toute l'équipe Optoélectronique quantique pour m'avoir accueillie et guidée tout au long de ces trois années :

Merci à Xavier Marie, tout d'abord pour son dynamisme sans faille, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour ses encouragements et son aide à tout moment, que ce soit autour des manip parfois capricieuses ou lors de la recherche d'un avenir... Je te remercie également pour avoir su me transmettre avec passion ce goût pour la recherche et pour les nombreuses opportunités de déplacements en missions et en conférences.

J'adresse bien évidemment mes sincères remerciements à Thierry Amand et à Hélène Carrère pour leur encadrement. Merci à Thierry pour avoir toujours su prendre le temps, même s'il ne l'avait pas, de répondre à mes questions et d'avoir suivi mon travail avec une rigueur fort enviable. Merci à Hélène pour toute l'amitié, la confiance, notamment pour les enseignements, pour sa logistique qu'elle m'a apportées.

Je tiens tout particulièrement à remercier Andrea Balocchi. Même si son encadrement n'est pas officiellement reconnu, il a été pourtant la condition *sine qua non* de la réussite de cette thèse, à travers ses compétences et sa présence joviale pendant plus de deux ans à côté des manip qui se sont parfois finies autour de pizzas qui ne devraient porter ce nom !

Je voudrais également exprimer mes remerciements et ma sympathie à Pierre-François Braun et à Laurent Lombez, mes premiers collocataires de bureau. Leur bonne humeur, les discussions scientifiques ou non ont été pour moi essentielles. A mon tour de transmettre

le flambeau aux p'tis djeunes : Claire-Marie Simon, Thomas Belhadj et Fan Zhao. Bonne route et merci pour tous ces bons moments ! Je ne saurais oublier Pierre Renucci et Bernhard Urbaszek, pour leur disponibilité au labo, sur les courts de tennis ou pour quelques cours de karaté. Merci aussi à Giang Truong.

Ce travail n'aurait pas été possible sans les excellents échantillons mis à notre disposition via de nombreuses collaborations nationales et internationales. Merci donc à Z.X. Mei et à X.L. Du de l'Institute of Physics de Pékin. Je leur suis également reconnaissante pour leur accueil lors de ma visite à Pékin. Merci aux efforts de S. Founta et de H. Mariette de l'équipe mixte CEA-CNRS-UFJ 'Nanophysique et Semiconducteurs' sur les échantillons de GaN cubique et merci à M. Sénès de SHARP Laboratories, à Oxford. Je remercie également toutes les personnes avec lesquelles j'ai été amenée à collaborer, Baoli Liu pour m'avoir accueillie dans son équipe de l'Institute of Physics à Pékin. Mention spéciale à Wang Jia et Hongming Zhao. Merci à M. Gallart et C. Brimont pour les longues heures passées derrière le signal de réflectivité.

Je n'oublie pas tous les collègues du laboratoire et du département de physique, qui se reconnaîtront ici.

Je voudrais finir en remerciant affectueusement mes proches, mes amis et ma famille.

Enfin et surtout, merci à David. Que sa patience, sa logistique et son soutien sans faille malgré mes absences prolongées et répétées soient ici gratifiées.

Table des matières

Introduction	1
1 Introduction aux propriétés électroniques et optiques des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN	3
1.1 Du semiconducteur massif aux boîtes quantiques	6
1.1.1 Semiconducteur massif	6
1.1.1.1 Structure cristallographique	6
1.1.1.2 Structure de bandes	7
Semiconducteur en phase Blende de Zinc	8
Semiconducteur en phase Wurtzite	9
Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN et de ZnO	11
1.1.1.3 Notion d'excitons	12
Structure fine des excitons 3D	14
1.1.2 Les hétérostructures semiconductrices	15
1.1.2.1 Puits quantiques	16
Notion d'exciton 2D	17
1.1.2.2 Boîtes quantiques	17
1.2 Pompage optique orienté	18
1.2.1 Structures 3D	19
1.2.1.1 Règles de sélection	19
Règles de sélection pour les états excitoniques 3D	21
1.2.2 Structures 2D	22
1.2.3 Structures 0D	24
1.3 Dynamique de spin : Principaux mécanismes de relaxation de spin	25
1.3.1 Mécanisme Elliott-Yafet	25
1.3.2 Mécanisme D'Yakonov-Perel	25
1.3.3 Mécanisme Bir-Aronov-Pikus	26
1.3.4 Mécanisme de relaxation lié à l'interaction hyperfine	26

1.3.5	Mécanisme de relaxation du moment cinétique de l'exciton	26
2	Dispositifs expérimentaux	29
2.1	Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	32
2.1.1	Les sources lasers d'excitation	32
2.1.1.1	Le laser de pompe	32
2.1.1.2	L'oscillateur Ti :Sa	33
2.1.1.3	Le doubleur-tripleur de fréquence	33
	Le doublage de fréquence	34
	Le triplage de fréquence	35
2.1.2	Détection par caméra à balayage de fente	35
2.1.2.1	Principe de fonctionnement	35
2.1.2.2	Résolution spectrale et temporelle	37
2.1.3	Résolution en polarisation	38
2.1.4	Cryogénie et champs magnétiques	38
2.1.4.1	Cryogénie	38
2.1.4.2	Champs magnétiques	39
2.2	Spectroscopie optique de réflectivité	39
2.2.1	Principe de la réflectivité optique	39
	Fonction diélectrique d'un semiconducteur	39
	Définition de la réflectivité optique	40
2.2.2	Montage expérimental	41
2.3	Spectroscopie pompe-sonde en réflectivité différentielle	41
2.3.1	Principe de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité	41
2.3.2	Montage expérimental	42
3	Dynamique de spin dans ZnO massif	45
3.1	Généralités sur ZnO	48
3.1.1	Pourquoi ZnO	48
3.1.2	Etat de l'art	49
3.2	Echantillons étudiés	52
3.2.1	Structures et conditons de croissance	52
3.2.2	Caractérisation optique des échantillons de ZnO ; identification des raies	53
3.2.2.1	Spectres de réflectivité	53
3.2.2.2	Spectres de photoluminescence à basse température	54
	Spectre en puissance	55
3.2.2.3	Spectres de photoluminescence en fonction de la température	56
3.3	Dynamique de spin de l'exciton libre	60

3.3.1	Résultats expérimentaux	60
3.3.2	Interprétation de la relaxation rapide du spin de l'exciton	62
3.4	Pompage optique orienté de l'exciton piégé : Polarisation de spin du trou localisé	63
3.4.1	Structure électronique d'un exciton piégé sur un donneur	63
3.4.2	Polarisation de spin du trou localisé	64
3.4.3	Influence de l'énergie d'excitation sur la polarisation de spin du trou localisé	65
3.5	Effet de la température sur la dynamique de polarisation	68
3.5.1	Résultats expérimentaux	69
3.5.2	Modèle prenant en compte la dissociation des excitons piégés	70
3.6	Cohérence de spin du trou localisé sous champ magnétique transverse	74
3.6.1	Résultats expérimentaux	76
3.6.2	Discussions	78
3.6.3	Modélisation des battements de spin de trou sous champ magnétique transverse	79
3.7	Conclusions et perspectives	82
4	Dynamique de spin dans des nanostructures de GaN cubique	85
4.1	Généralités sur GaN	88
4.1.1	Pourquoi GaN ?	88
4.1.2	GaN cubique	89
4.1.3	Propriétés de spin des structures à base de GaN : état de l'art	90
4.2	Dynamique de spin dans GaN cubique massif	96
4.2.1	Echantillon de GaN cubique massif	96
4.2.1.1	Structure	96
4.2.1.2	Caractérisation optique	97
4.2.2	Signal de réflectivité différentielle	99
4.3	Dynamique de spin de l'exciton dans des boîtes quantiques de GaN/AlN cubique	100
4.3.1	Echantillon de boîtes quantiques auto-organisées	100
4.3.1.1	Elaboration de boîtes quantiques auto-organisées par transition Stranski-Krastanov	100
4.3.1.2	Structure de l'échantillon analysé	101
4.3.1.3	Caractérisation optique	101
4.3.2	Alignement optique des excitons dans les boîtes quantiques de GaN cubique	103
4.3.2.1	Mise en évidence des états propres excitoniques linéaires	104

4.3.2.2	Alignement optique des excitons : Interprétation en terme de formalisme de pseudo-spin effectif	106
	Formalisme de pseudo-spin effectif	106
	Orientation des états propres excitoniques linéaires	108
	Conversion alignement optique - orientation optique	110
4.3.2.3	Influence de l'énergie d'excitation sur l'alignement optique des excitons	111
4.3.3	Dynamique de spin de l'exciton	112
4.3.3.1	Dynamique de spin de l'exciton à basse température	112
4.3.3.2	Influence de la température sur la dynamique de spin	114
4.4	Perspectives	116
4.4.1	Dynamique de spin dans des puits quantiques GaN/AlN cubique	116
4.4.1.1	Echantillon	117
4.4.1.2	Caractérisation optique	117
	Spectre de photoluminescence	117
	Polarisation linéaire de l'émission	118
4.4.1.3	Excitation quasi-résonante : mise en évidence d'un pic de résonance	120
4.4.1.4	Dynamique de polarisation de spin de l'exciton	121
	Mesures à basse température	121
	Evolution du taux de polarisation linéaire avec la température	123
4.4.2	Dynamique de spin dans un ensemble de boîtes quantiques de In- GaN/GaN wurtzite	124
4.5	Conclusions	128
Conclusion		131

Table des figures

1.1	Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite	6
1.2	Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type (a) blende de zinc et (b) wurtzite	8
1.3	Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs	11
1.4	Représentation d'une paire électron-trou dans un schéma de structure de bande (a) BV-BC (b) excitonique	12
1.5	Energie de liaison fondamentale en fonction de la valeur du rayon de Bohr excitonique pour différents semiconducteurs III-V et II-VI	14
1.6	Schéma de principe de la structure de bande (a) d'un puits quantique (b) d'une boîte quantique.	16
1.7	Règles de sélection optique en $k=0$ pour les transitions induites entre les sous-bandes de valence et la bande de conduction par une onde électromagnétique de polarisation \vec{e} et de vecteur d'onde \vec{q} dans un semiconducteur de type ZB ou WZ	20
1.8	Règles de sélection optique en $k=0$ correspondant à l'excitation d'un semiconducteur massif de structure (a) blende de zinc, (b) wurtzite par des photons polarisés σ^+ ou σ^-	21
1.9	Règles de sélection optique en $k=0$ correspondant à l'excitation d'un semiconducteur massif de structure wurtzite en formalisme de transitions excitoniques	22
1.10	Règles de sélection optique en $k=0$ correspondant à l'excitation (a) d'un puits quantique (b) d'une boîte quantique.	23
1.11	Représentation schématique des différents processus provoquant la perte de l'orientation optique de l'exciton lourd	27
2.1	Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence résolue en temps	32

2.2	(a) Représentation schématique du dispositif de doublage/triplage de fréquence ; (b) Schéma de principe du doublage de fréquence dans un cristal de LBO de longueur L (b) Schéma de principe du triplage de fréquence dans un cristal de BBO	34
2.3	(a) Principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente (b) Réponse spectrale de la photocathode S20	36
2.4	Exemple d'une image obtenue par la caméra à balayage de fente (plage temporelle 2263 ps, largeur spectrale 188 nm).	36
2.5	(a) Chaîne laser et (b) schéma de principe du montage de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité.	42
3.1	(a) Evolution temporelle du signal de rotation Faraday pour un échantillon de ZnO dopé n , entre $T=5.5$ K et $T=280$ K ; (b) Dépendance en température du temps de cohérence de spin de l'électron T_2^* ; (c) Dépendance de T_2^* en fonction du champ électrique appliqué pour une température entre 20 K et 150 K	50
3.2	Représentation schématique de (a) la structure complète de l'échantillon I, (b) la structure de l'interface ZnO/AlN/saphir ; (c) Image TEM haute résolution de l'interface ZnO/AlN/saphir	52
3.3	Spectres de réflectivité à $T=16$ K pour (a) l'échantillon I et (b) l'échantillon II de ZnO, respectivement	54
3.4	Spectres de PL de (a) l'échantillon I et (c) l'échantillon II ; Temps de déclin pour les différentes raies identifiées par des flèches pour (b) l'échantillon I et (d) l'échantillon II	54
3.5	(a) Spectres de PL en fonction de la puissance d'excitation - Echantillon I de ZnO ; (b) Dépendance de l'intensité totale de PL pour chacune des raies en fonction de la puissance d'excitation	56
3.6	(a) Spectres de PL intégrés en temps pour des températures comprises entre 20 K et 300 K ; (b) Evolution de l'énergie des raies d'exciton libre, d'excitons piégés, de répliques de phonon LO en fonction de la température ; (c) Evolution du logarithme népérien de l'intensité totale de PL au niveau de $D_1^0X_A$ et de $D_2^0X_A$ en fonction de $1/k_B T$ - Echantillon I	57
3.7	Spectres de PL intégrés en temps pour des températures comprises entre 20 K et 300 K - Echantillon II	58
3.8	Temps de déclin de PL en fonction de la température détecté sur (a) FX_A , (b) $D_1^0X_A$, (c) $D_2^0X_A$ - Echantillon I. Temps de déclin comparés pour FX_A et D^0X_A pour (d) $T=20$ K, (e) $T=50$ K, (f) $T=100$ K - Echantillon II.	59

3.9	Evolution temporelle des composantes de PL co-polarisée (I^+) et contra-polarisée (I^-) avec l'excitation polarisée circulairement σ^+ détectées au niveau de l'exciton libre et polarisation circulaire correspondante - Echantillon I	61
3.10	Représentation schématique de la formation d'un complexe exciton piégé sur un donneur et leur état de spin associé.	63
3.11	Evolution temporelle des composantes de PL co-polarisée (I^+) et contra-polarisée (I^-) avec l'excitation polarisée circulairement σ^+ détectées sur $D_2^0X_A$ de l'échantillon I et taux de polarisation circulaire associé	64
3.12	(a) Spectre d'excitation de la photoluminescence - Echantillon I, T=16 K; (b) et (c) Evolution du taux de polarisation circulaire P_{ini} en fonction de l'énergie d'excitation pour les échantillons I et II, respectivement	66
3.13	Représentation schématique dans un formalisme de transitions bande-à-bande de (a) la photogénération d'un trou dans la bande de valence B par une excitation laser polarisée circulairement σ^+ , (b) de sa relaxation de la bande B vers la bande A, (c) de la recombinaison radiative résultante contra-polarisée à l'excitation	68
3.14	(a)-(b) Evolution temporelle de la polarisation circulaire de la luminescence en fonction de la température pour les échantillons I et II, respectivement	69
3.15	Représentation schématique (a) des états d'énergie et des temps associés aux transitions entre ces différents niveaux et (b) des états de spin associés à chacun des niveaux.	70
3.16	Evolution temporelle de l'intensité totale de PL en fonction de la température (a) Echantillon I; (b) Echantillon II	73
3.17	Evolution temporelle de la polarisation circulaire détectée sur $D_2^0X_A$ pour différentes valeurs de champ magnétique - Echantillon I	76
3.18	Evolution temporelle de la polarisation circulaire détectée sur $D_2^0X_A$ pour différentes valeurs de champ magnétique - Echantillon II	77
3.19	Représentation schématique des états d'énergie et des transitions prises en considération dans le modèle en champ magnétique	80
4.1	Evolution théorique du temps de relaxation de spin moyen τ_s des électrons en fonction de la température dans GaAs et GaN en phase blende de zinc	91
4.2	(a) Evolution temporelle du signal de rotation Faraday à T=5 K sur un échantillon de GaN wurtzite dopé n ; (b) Evolution temporelle du signal de rotation Kerr à 10 K sur un échantillon de GaN wurtzite dopé p	91

4.3	(a) Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée par rapport au faisceau de pompe polarisé σ^+ , pour un retard de 1 ps, à T=10 K sur un échantillon de GaN wurtzite non intentionnellement dopé ; (b)-(c) Evolution temporelle du signal de réflectivité différentielle détecté au niveau de l'exciton A et B, respectivement	92
4.4	Dependance en température du temps de vie de spin pour deux échantillons de InGaN	94
4.5	Evolution temporelle des composantes du signal de réflectivité co-polarisée (I_+) et contre-polarisée (I_-) par rapport à l'excitation (a) à T=15 K, (b) à T=100 K	95
4.6	(a) Représentation schématique de la structure de l'échantillon de GaN massif S2506. (b) Image TEM de l'interface SiC/GaN	97
4.7	(a) Spectre de réflectivité ; (b) spectre de photoluminescence ; (c) Déclin de PL pour les énergies de détection identifiées en (b) - Echantillon de GaN massif S2506, T=10 K.	97
4.8	(a) Spectres de réflectivité différentielle de la sonde co-polarisée et contra-polarisée par rapport à l'excitation de l'impulsion pompe polarisée σ^+ pour un retard pompe-sonde de 0.1 ps ; (b) Évolution temporelle du signal de réflectivité différentielle pour les configurations $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$; (c) Évolution temporelle de la polarisation circulaire résultante - Echantillon S2506	99
4.9	Schéma de principe de la croissance des boîtes quantiques auto-organisées de GaN par transition Stranski-Krastanov	101
4.10	(a) Représentation schématique de la structure de l'échantillon S2328 de boîtes quantiques de GaN cubique ; (b) Image TEM en coupe d'un échantillon similaire	102
4.11	(a) Spectre de PL ; (b) Evolution temporelle de l'intensité de PL détectée au pic de luminescence - Echantillon S2328	102
4.12	Spectres de PL intégrés en temps à T=20 K pour différentes énergies d'excitation entre $E_{exc}=4.77$ eV et $E_{exc}=4.11$ eV - Echantillon S2328	104
4.13	Spectres intégrés en temps des composantes de PL co- (I^X) et contra- (I^Y) polarisées à l'excitation quasi-résonante polarisée (a) linéairement σ^X et (b) circulairement σ^+ pour l'échantillon S2328 - Echantillon S2328	105
4.14	Schéma de principe de la dynamique de spin de l'exciton en présence d'un champ magnétique effectif (a) selon l'axe (Ox) (b) de coordonnées $(\Omega_x, 0, \Omega_z)$, dans le formalisme de pseudo-spin effectif après une excitation polarisée σ^X	107
4.15	Evolution du taux de polarisation linéaire de la PL en fonction de la direction de la polarisation linéaire de la lumière excitatrice - Echantillon S2328	109

4.16	Evolution du taux de polarisation linéaire de la PL en fonction de l'énergie d'excitation E_{exc} - Echantillon S2328	111
4.17	Evolution temporelle des composantes de PL co-polarisée (I^X) et contre-polarisée (I^Y) à l'excitation linéaire σ^X , et taux de polarisation linéaire associé - Echantillon S2328	113
4.18	(a) Evolution temporelle des composantes de PL co-(I^X) et contra-(I^Y) polarisées à l'excitation polarisée linéairement σ^X pour T=20 K, 150 K et 300 K; (b) Evolution temporelle du taux de polarisation linéaire correspondant (c) Evolution du taux de polarisation linéaire en fonction de la température - Echantillon S2328	114
4.19	(a) Spectre de PL intégré en temps et ajustements gaussiens de deux pics d'émission - Echantillon N34; (b) Evolution temporelle du signal de luminescence détecté à différentes énergies	118
4.20	Spectres de PL intégrés temporellement des composantes de PL co-polarisée (I^X) et contra-polarisée (I^Y) à l'excitation linéaire σ^X , et taux de polarisation linéaire associé - Echantillon N34	119
4.21	Evolution du spectre de PL intégré en temps en fonction de l'énergie d'excitation - Echantillon N34	120
4.22	(a) Spectres des composantes de PL détectées selon l'axe [110] (I^X) et $[1\bar{1}0]$ (I^Y) en fonction de la polarisation de l'excitation - Echantillon N34, $E_{exc}=4.19$ eV, T=20 K; (b) Taux de polarisation linéaire en fonction de la polarisation de l'excitation; (c) Taux de polarisation différentiel (<i>cf</i> texte)..	121
4.23	(a) Evolution temporelle des composantes de PL I^X et I^Y en fonction de la polarisation de l'excitation pour l'échantillon N34; (b) Taux de polarisation différentiel associé	122
4.24	(a) Evolution temporelle de la polarisation linéaire différentielle $ \Delta P_L^{\sigma^Y} $ pour cinq températures - Echantillon N34; (b) Evolution du spectre de PL en fonction de la température; (c) Evolution du taux de polarisation différentiel en fonction de la température	123
4.25	(a) Spectre de PL intégré en temps de l'échantillon de boîtes quantiques de InGaN wurtzite; (b) Evolution temporelle du signal de PL	125
4.26	(a) Evolution temporelle de la polarisation linéaire pour quatre températures - Echantillon D516; (b) Evolution du taux de polarisation linéaire en fonction de la température	125
4.27	(a) Evolution temporelle du taux de polarisation linéaire de la luminescence pour deux tensions de polarisation V=0 V et V=-8 V - Echantillon D516; (b) Evolution temporelle de l'intensité totale de PL pour les deux tensions de polarisation V=0 V et V=-8 V	127

Liste des tableaux

1.1	Paramètres de maille de GaN, AlN et ZnO dans les deux phases à 300 K . . .	7
1.2	Partie périodique des fonctions de Bloch des extrema de bandes de conduction et de valence en $k = 0$ pour un cristal de symétrie blende de zinc	10
1.3	Partie périodique des fonctions de Bloch des extrema de bandes de conduction et de valence en $k = 0$ pour un cristal de symétrie wurtzite	10
1.4	Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN, AlN et ZnO	11
2.1	Caractéristiques de l'oscillateur Ti :Sa en régime picoseconde	33
2.2	Caractéristiques du dispositif de doublage/triplage de fréquence.	34
2.3	Caractéristiques des réseaux des spectromètres Jobin-Yvon Triax 320 et iHR320	37
2.4	Plages temporelles de la camera à balayage de fente.	37

Introduction

Les structures semiconductrices offrent la possibilité de contrôler non seulement la charge des porteurs mais également leur état quantique de spin. Ce degré de liberté supplémentaire que représente le spin des porteurs est ainsi susceptible de porter une information complémentaire à celle véhiculée par la charge dans les dispositifs électroniques actuels. Le contrôle et la manipulation des états de spin pourraient alors conduire au développement de nouveaux composants pour l'électronique de spin (transistor de spin, spin-LED, portes quantiques...).

L'étude des propriétés de spin de structures semiconductrices a débuté dans les années 70 mais ce n'est qu'assez récemment qu'un important effort de recherche a été dédié à cette thématique [1, 2]. Avant de pouvoir intégrer le spin dans de nouveaux composants, plusieurs verrous majeurs doivent être levés. L'injection et le transport de spin dans des semiconducteurs demeurent encore assez mal maîtrisés malgré de réels progrès dans les dernières années [3, 4]. Ensuite, envisager le stockage et la manipulation de spin nécessite avant tout de pouvoir maintenir l'orientation du spin sur des temps relativement longs. Pour cela, des résultats très prometteurs ont été obtenus en confinant les porteurs dans les trois directions de l'espace dans des objets de taille nanométrique [5, 6]. Toutefois, de telles expériences réalisées dans des boîtes quantiques de (In)GaAs ou CdTe sont restreintes à de très basses températures de fonctionnement.

Dans ce contexte, les matériaux semiconducteurs à base de GaN et de ZnO ont connu un essor considérable ces dix dernières années. Ce succès s'explique d'abord par la maîtrise technologique récente de la croissance de nanostructures à base de GaN et de ZnO. L'intérêt porté à ces matériaux est ensuite d'autant plus marqué par l'importance qu'ils prennent dans nombre d'applications. Déjà présents dans l'électronique de puissance et de haute température ou même dans des produits cosmétiques, ils sont à la base des dispositifs émetteurs de lumière dans le bleu-UV, domaine spectral jusqu'à présent inaccessible avec les filières semiconducteurs classiques. De tels dispositifs optoélectroniques gagnent un marché de plus en plus important et sont en passe de révolutionner l'éclairage.

Plusieurs propriétés des semiconducteurs ZnO et GaN les rendent également attractifs

pour des applications potentielles en électronique de spin : une forte énergie de liaison de l'exciton (paire électron-trou en interaction coulombienne) donnant lieu à des effets excitoniques significatifs jusqu'à température ambiante ainsi qu'un faible couplage spin-orbite permettant d'envisager un allongement du temps de relaxation du spin de l'électron. Cependant, peu de données expérimentales ou mêmes théoriques concernant la physique du spin dans GaN et ZnO sont disponibles à l'heure actuelle dans la littérature. Dans ce cadre, nous avons donc décidé d'étudier la dynamique de spin des porteurs dans des structures à base de GaN et de ZnO, du semiconducteur massif aux boîtes quantiques.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre 1, nous poserons les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques régissant les propriétés de spin des structures semiconductrices. Nous mettrons en avant les particularités que présentent les semiconducteurs GaN et ZnO comparées à celles de semiconducteurs mieux connus tels que GaAs. Les états électroniques dans des structures de différente dimensionnalité, les principaux effets liés au pompage optique orienté ainsi que les principaux mécanismes de relaxation de spin seront les thèmes abordés dans ce chapitre.

Le chapitre 2 est consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. Nous présenterons le dispositif de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps dans le domaine de l'ultra-violet avec lequel les principaux résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus. Nous présenterons également le principe de la spectroscopie optique de réflectivité qui nous permettra de décrire l'expérience de spectroscopie de réflectivité différentielle résolue en temps, que nous avons utilisée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

Le troisième chapitre présentera l'étude de la dynamique de spin des porteurs dans du ZnO massif. Nous verrons comment, par l'analyse de la polarisation circulaire de l'émission de l'exciton piégé sur des donneurs neutres, nous avons pu mesurer directement le temps de relaxation de spin du trou localisé. Nous mettrons également en évidence la relaxation rapide du spin de l'exciton libre dans ZnO.

L'étude de la dynamique de spin excitonique dans des structures à base de GaN en phase blende de zinc fera l'objet du chapitre 4. Des expériences de pompage optique orienté dans des structures de différente dimensionnalité (matériau massif, puits ou boîtes quantiques) nous ont permis d'analyser l'effet du confinement des porteurs sur la relaxation de spin de l'exciton. Si cette relaxation est très rapide dans GaN massif, elle est au contraire bloquée sur une dizaine de nanosecondes dans des boîtes quantiques de GaN en phase blende de zinc, même à température ambiante.

Chapitre 1

Introduction aux propriétés électroniques et optiques des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN

Contents

1.1	Du semiconducteur massif aux boîtes quantiques	6
1.1.1	Semiconducteur massif	6
1.1.2	Les hétérostructures semiconductrices	15
1.2	Pompage optique orienté	18
1.2.1	Structures 3D	19
1.2.2	Structures 2D	22
1.2.3	Structures 0D	24
1.3	Dynamique de spin : Principaux mécanismes de relaxation de spin	25
1.3.1	Mécanisme Elliott-Yafet	25
1.3.2	Mécanisme D'Yakonov-Perel	25
1.3.3	Mécanisme Bir-Aronov-Pikus	26
1.3.4	Mécanisme de relaxation lié à l'interaction hyperfine	26
1.3.5	Mécanisme de relaxation du moment cinétique de l'exciton	26

Nous présentons dans ce premier chapitre une introduction à la physique des structures semiconductrices de différentes dimensionalités (massif, puits et boîtes quantiques). Nous mettrons en avant les particularités des structures à base de ZnO et de GaN.

Nous discuterons dans la première partie de ce chapitre de la structure électronique au centre de la zone de Brillouin de ces systèmes dans les cas où les semiconducteurs cristallisent dans la phase blende de zinc ou wurtzite. Nous présenterons brièvement les propriétés électroniques des semiconducteurs massifs, des puits quantiques et des boîtes quantiques auto-organisées. Nous décrirons également les propriétés de base des excitons (paire électron-trou en interaction coulombienne) qui, dans le cas de GaN et de ZnO, jouent un rôle fondamental dans l'interprétation des expériences, même à température ambiante.

Nous détaillerons ensuite le principe du pompage optique orienté qui découle de l'interaction de ces systèmes avec une onde électromagnétique. Nous verrons que les règles de sélection optique vont permettre de relier la polarisation de la lumière à la polarisation en spin des porteurs photogénérés. Ceci constitue le point de départ des expériences de spectroscopie optique qui seront présentées dans ce manuscrit.

Enfin, nous évoquerons les principaux mécanismes de relaxation de spin dans les structures semiconductrices.

1.1 Du semiconducteur massif aux boîtes quantiques : propriétés électroniques

1.1.1 Semiconducteur massif

Nous présentons dans cette partie les paramètres structuraux des matériaux semiconducteurs massifs, cristallisant soit dans la phase Blende de zinc soit dans la phase wurtzite.

1.1.1.1 Structure cristallographique

Nous allons considérer dans ce mémoire les semiconducteurs GaN et ZnO qui sont, respectivement, des semiconducteurs III-V et II-VI. Nous nous intéresserons également au semiconducteur AlN qui est utilisé comme barrière de confinement électronique dans les hétérostructures à base de GaN. Ces matériaux cristallisent essentiellement dans la structure hexagonale wurtzite (WZ) mais peuvent également exister en phase cubique blende de zinc (ZB).

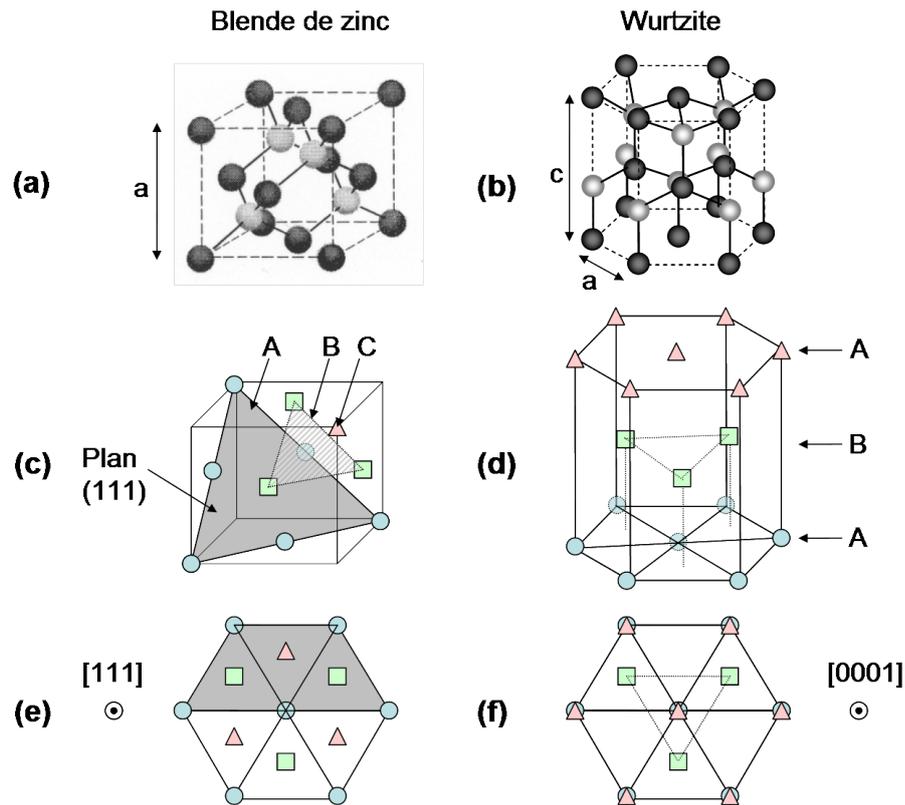


FIG. 1.1 – Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite. L'empilement de ces couches dans la direction (e) $[111]$ pour la phase blende de zinc et (f) $[0001]$ pour la phase wurtzite est également représenté, d'après [7].

La phase wurtzite se distingue de la phase blende de zinc seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon [111] en phase ZB (Fig 1.1(c)) et suivant la séquence ABAB selon [0001] en phase WZ (Fig 1.1(d)).

La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (T_d) et correspond à deux sous-réseaux cubiques à face centrées formées respectivement des atomes de la colonne III et V décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le paramètre de maille a correspond à la longueur d'une arête du cube.

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P63mc$ (C_{6v}^4) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) décalés de $3/8c$, c et a étant les paramètres de maille (Fig. 1.1(b)). Ils forment un empilement de type ABAB selon l'axe [0001] aussi appelé axe \vec{c} de la structure wurtzite.

Les valeurs des paramètres de maille de ZnO, GaN et AlN sont données dans le Tableau 1.1.

Les deux phases diffèrent très peu énergétiquement car pour chaque atome le voisinage est identique jusqu'aux deuxièmes voisins. Par exemple, la différence d'énergie requise lors de la formation des liaisons dans la maille, calculée dans la référence [7], est de $\Delta E = -9.88$ meV/atome pour GaN et $\Delta E = -18.41$ meV/atome pour AlN, en faveur de la phase wurtzite. Il est malgré tout possible de faire croître ces matériaux en structure blende de zinc si le substrat utilisé présente lui aussi cette structure et dans des conditions de croissance bien définies [8, 9]. Cependant, la phase wurtzite étant plus stable thermodynamiquement, de nombreuses inclusions hexagonales vont se former en cours de croissance dégradant la qualité des couches en phase cubique. De même, la phase cubique peut également apparaître dans une couche épitaxiale hexagonale si le cristal présente par exemple des défauts d'empilement [10].

		GaN	AlN	ZnO
WZ	a(Å)	3.189	3.112	3.249
	c(Å)	5.185	4.982	5.206
ZB	a(Å)	4.5	4.38	4.47

TAB. 1.1 – Paramètres de maille de GaN, AlN et ZnO dans les deux phases à 300 K (d'après [11, 12, 9])

1.1.1.2 Structure de bandes

Dans un matériau semiconducteur massif, les porteurs sont libres de se mouvoir selon les trois directions de l'espace. Les états d'énergie qui leur sont accessibles sont distribués

selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries. La description des propriétés optiques de semiconducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin, au point Γ . Nous allons donc décrire ici les structures de bandes des semiconducteurs massifs de chacune de deux phases ZB et WZ qui diffèrent en raison des différences entre leurs structures cristallographiques.

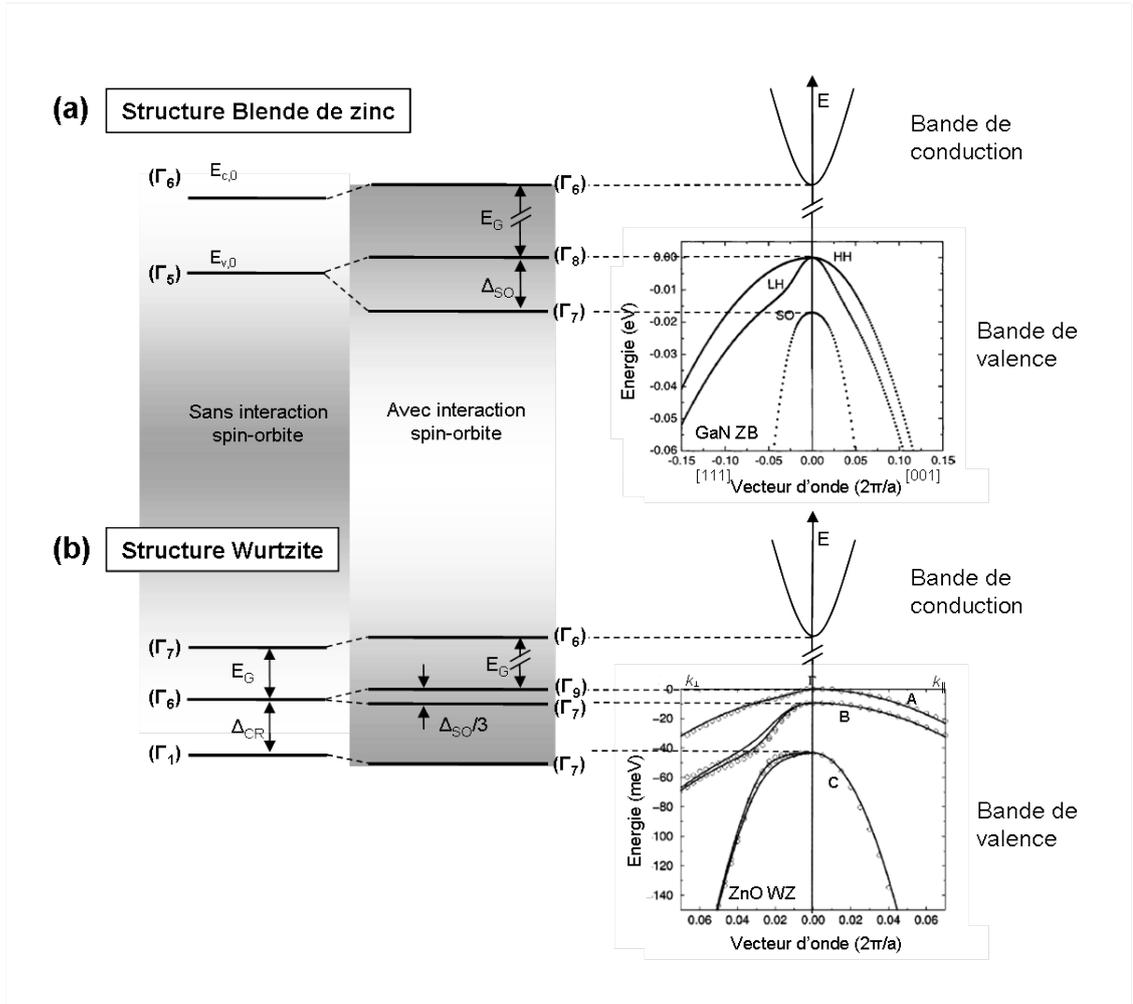


FIG. 1.2 – Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type (a) blende de zinc (exemple pour GaN, d'après [11]) et (b) wurtzite, d'après [13] (exemple pour ZnO, d'après [14]).

Semiconducteur en phase Blende de Zinc La structure de bandes de la phase blende de zinc (groupe ponctuel T_d) est schématisée sur la Figure 1.2(a).

Les états électroniques d'un semiconducteur massif peuvent être décrits par des états de Bloch de type :

$$\phi(\vec{r}) = u_n(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (1.1)$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde du réseau réciproque, résultant de l'invariance par translation du cristal semiconducteur, $u_n(\vec{r})$ est une fonction périodique du réseau dans l'espace réel qui contient l'information sur la nature et l'arrangement des éléments chimiques du cristal.

Les états de la bande de conduction (BC) trouvent leur origine dans les liaisons chimiques anti-liantes de type s du réseau cristallin, ceux de la bande de valence proviennent de liaisons liantes de type p. Chacune de ces bandes est deux fois dégénérée. En utilisant les notations de physique atomique pour les orbitales atomiques, les états de conduction en $k=0$ sont décrits dans une base $\{|S, \uparrow\rangle, |S, \downarrow\rangle\}$; de même, les états de valence en $k=0$ sont décrits dans la base $\{|X, \uparrow\rangle, |X, \downarrow\rangle, |Y, \uparrow\rangle, |Y, \downarrow\rangle, |Z, \uparrow\rangle, |Z, \downarrow\rangle\}$, où \uparrow et \downarrow représentent le moment cinétique de spin.

La prise en compte de l'interaction spin-orbite ne permet plus de traiter le moment cinétique orbital et de spin séparément. Il est alors commode de décrire ces états en $k=0$ dans la base $|J^2, J_z\rangle$ où J représente leur moment cinétique total (moment cinétique orbital L + moment cinétique de spin S) et J_z sa projection sur l'axe de quantification, ici choisi selon l'axe de croissance (Oz).

Le couplage spin-orbite laisse les états de conduction inchangés en $k=0$ tandis qu'il lève partiellement la dégénérescence des états de valence. Dans ces conditions, au centre de la zone de Brillouin en Γ ($k=0$), la bande de conduction (BC) est séparée de la bande de valence (BV) par la bande interdite de largeur E_G . La bande de valence se décompose en une bande dite de trous lourds (HH) et une bande de trous légers (LH) dégénérées en centre de zone, et une bande dite "split-off" (SO) située à une énergie plus petite donnée par l'énergie de couplage spin-orbite Δ_{SO} .

Les expressions des fonctions u_n qui décrivent les états aux extrema de bandes de conduction et de valence d'un semiconducteur ZB en $k=0$ sont reportées dans le Tableau 1.2. La première colonne comporte les expressions des fonctions u_n à partir des états de base $\{|S, \sigma\rangle, |X, \sigma\rangle, |Y, \sigma\rangle, |Z, \sigma\rangle\}$ (où $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow); la deuxième colonne comporte la notation atomique $|J^2, J_z\rangle$ de ces mêmes fonctions.

Plus de détails sur la structure de bandes peuvent être trouvés dans la référence [15] et les références incluses.

Semiconducteur en phase Wurtzite Dans le cas de la structure wurtzite (groupe ponctuel C_{6v}), l'abaissement de la symétrie du cristal entraîne une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. L'écart entre les bandes de valence est alors donné par l'énergie Δ_{CR} . L'interaction spin-orbite conduit ensuite à lever la dégénérescence de la bande de valence de plus haute énergie donnant ainsi lieu à trois bandes de valence non dégénérées, appelées bandes A, B et C (voir Fig. 1.2(b)).

Fonctions propres u_i	Notations "atomiques"	Energies propres
$u_1 = S, \uparrow\rangle$ $u_2 = S, \downarrow\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_{cond} = E_{HH} + E_G$
$u_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X + iY), \uparrow\rangle$ $u_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X - iY), \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	E_{HH}
$u_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (X + iY), \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} Z, \uparrow\rangle$ $u_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}} (X - iY), \uparrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} Z, \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_{LH} = E_{HH}$
$u_7 = \frac{1}{\sqrt{3}} (X + iY), \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} Z, \uparrow\rangle$ $u_8 = -\frac{1}{\sqrt{3}} (X - iY), \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} Z, \downarrow\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_{SO} = E_{HH} - \Delta_{SO}$

TAB. 1.2 – Partie périodique des fonctions de Bloch des extrema de bandes de conduction et de valence en $k = 0$ pour un cristal de symétrie blende de zinc. Le sous-espace (u_1, u_2) est associé aux électrons de conduction, alors que les sous-espaces (u_3, u_4) , (u_5, u_6) et (u_7, u_8) sont respectivement associés aux trous lourds, aux trous légers et aux trous de la bande de split-off.

Fonctions propres u_i	Notations "atomiques"	Energies propres
$u_1 = S, \uparrow\rangle$ $u_2 = S, \downarrow\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_{cond} = E_A + E_G$
$u_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X + iY), \uparrow\rangle$ $u_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X - iY), \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	E_A
$u_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha (X + iY), \downarrow\rangle - \beta Z, \uparrow\rangle$ $u_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha (X - iY), \uparrow\rangle + \beta Z, \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_B = E_A - \Delta_{SO}/3$
$u_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta (X + iY), \downarrow\rangle + \alpha Z, \uparrow\rangle$ $u_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta (X - iY), \uparrow\rangle - \alpha Z, \downarrow\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_C = E_A - \Delta_{SO}/3 - \Delta_{CR}$

TAB. 1.3 – Partie périodique des fonctions de Bloch des extrema de bandes de conduction et de valence en $k = 0$ pour un cristal de symétrie wurtzite. Le sous-espace (u_1, u_2) est associé aux électrons, alors que les sous-espaces (u_3, u_4) , (u_5, u_6) et (u_7, u_8) sont respectivement associées aux trous dans les bandes de valence A, B et C; l'origine des énergies est choisie au sommet de la bande de valence, d'après [16].

Les fonctions propres associées aux extrema de bandes de conduction et de valence en $k=0$ dans le cas d'un semiconducteur en phase wurtzite sont données dans le Tableau 1.3.

Dans ZnO, la nature exacte des états de valence A et B en terme d'ordre des états de symétrie Γ_7 ou Γ_9 a fait l'objet d'un débat très animé [17, 18, 19]. Les calculs théoriques

et/ou les mesures expérimentales ont du mal à trancher dans la mesure où $\Delta_{SO} < \Delta_{CR}$ tandis que pour les autres semiconducteurs II-VI, l'énergie de couplage spin-orbite est toujours plus grande que l'énergie du couplage avec le champ cristallin ([20]). Nous verrons par la suite que nos expériences sont insensibles à cet ordre des bandes de valence A et B.

Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN et de ZnO La valeur des énergies de bande interdite, de spin-orbite et de champ cristallin pour les semiconducteurs auxquels nous allons nous intéresser sont donnés dans le Tableau 1.4. La Figure 1.3 permet de comparer les valeurs des énergies de bande interdite de GaN et de ZnO par rapport à celles de plusieurs autres familles de semiconducteurs III-V et II-VI.

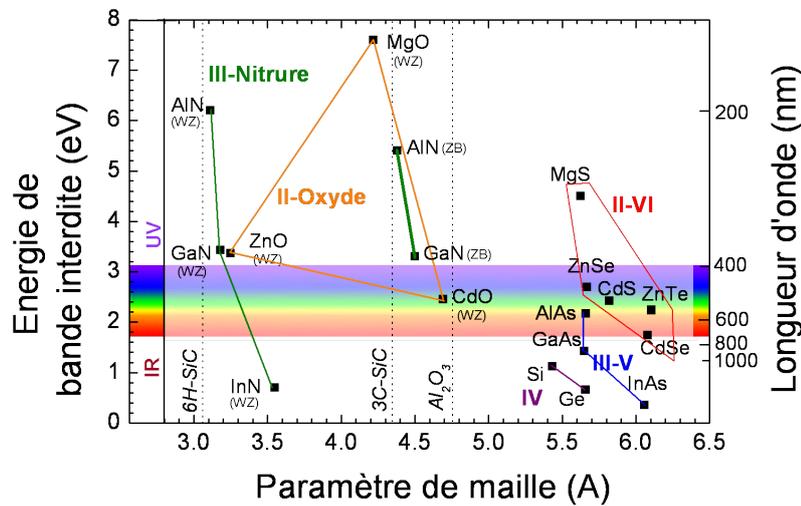


FIG. 1.3 – Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs, [9, 11, 21, 22].

Paramètre	Phase	GaN	AlN	ZnO
E_G (eV) à 300 K	WZ	3.39	6.28	3.37
	ZB	Γ :3.299 X :4.52	Γ :5.4 X :4.9 (gap indirect)	Γ :3.27 -
Δ_{SO} (meV)	WZ	17	19	8-16
	ZB	17	19	-
Δ_{CR} (meV)	WZ	10	-169	39-42

TAB. 1.4 – Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN, AlN et ZnO (d'après [11, 23, 24, 9])

1.1.1.3 Notion d'excitons

Dans les semiconducteurs, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de bande interdite provoque la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'électron excité laisse une place vacante dans la bande de valence, appelée *trou*, qui se comporte comme un porteur de charge positive, par opposition à l'électron. L'électron et le trou ainsi photogénérés peuvent se lier par interaction coulombienne pour former un complexe hydrogénoïde : l'*exciton*.

Les premières théories d'excitons ont été formulées par Frenkel et Wannier dans les années 30 donnant lieu à deux types d'excitons en fonction que la séparation électron-trou est soit plus petite (excitons de Frenkel) soit plus grande (excitons de Wannier-Mott) que le paramètre de maille du réseau cristallin [25, 26]. La description exacte de l'exciton relève en fait d'un problème à N corps. Le trou n'est qu'une représentation simplifiée des N-1 électrons indiscernables dans la bande de valence en interaction coulombienne avec l'électron de la bande de conduction. Dans la plupart des semiconducteurs, la présence de ces électrons dans la bande de valence écrante partiellement l'interaction coulombienne avec l'électron de la BC. C'est pourquoi nous ne considérerons que les excitons de Wannier-Mott. Dans ce cadre, nous nous contenterons de donner une description simple des états excitoniques, en gardant la représentation de l'exciton comme formé de deux particules : l'électron et le trou.

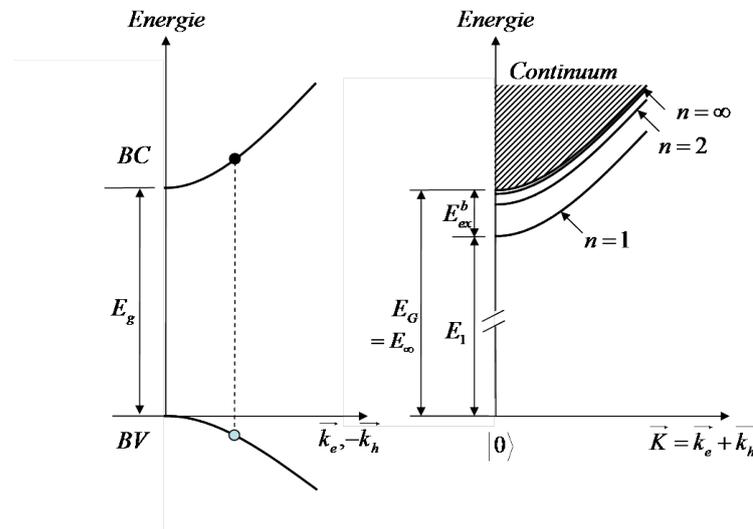


FIG. 1.4 – Représentation d'une paire électron-trou dans un schéma de structure de bande (a) BV-BC (b) excitonique

En utilisant l'approximation de la masse effective, le mouvement corrélé de l'électron (de vecteur position \vec{k}_e et de masse m_e^*) et du trou (\vec{k}_h, m_h^*) peut se décrire en terme de centre de masse (\vec{R}, M^*) et de particule réduite ($\vec{\rho}, \mu$). Le changement de variables est

alors donné par :

$$\vec{K} = \frac{m_e^* \vec{k}_e + m_h^* \vec{k}_h}{M^*}, \quad M^* = m_e^* + m_h^*, \quad \text{et} \quad \vec{\rho} = \vec{k}_e - \vec{k}_h, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.2)$$

La fonction d'onde excitonique peut alors d'écrire dans le cas d'un semiconducteur massif (3D) :

$$\Phi_{ex}(\vec{k}_e, \vec{k}_h) = \frac{1}{C} \phi_e(\vec{k}_e) \phi_h(\vec{k}_h) \phi_{env}(\vec{\rho}) e^{i\vec{K}\vec{R}}, \quad (1.3)$$

où $\frac{1}{C}$ est le facteur de normalisation, $\phi_e(\vec{k}_e)$, $\phi_h(\vec{k}_h)$ sont les fonctions de Bloch de l'électron et du trou respectivement, $\phi_{env}(\vec{\rho})$ est la fonction enveloppe décrivant le mouvement de la particule réduite. Cette fonction est de type hydrogénoïde 1S à trois dimensions et s'écrit :

$$\phi_{env}(\vec{\rho}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{|\rho|}{a_B}}, \quad (1.4)$$

où a_B est le rayon de Bohr de l'exciton. Ces expressions 1.3 et 1.4 signifient que la fonction d'onde de l'exciton est délocalisée sur tout le cristal mais que l'électron et le trou sont séparés l'un de l'autre d'une distance moyenne de l'ordre du rayon de Bohr. Ce dernier est donné par la relation :

$$a_B = a_0 \epsilon_r \frac{m_0}{\mu}, \quad (1.5)$$

où $a_0 = 0.529$ Å est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, ϵ_r la constante diélectrique du matériau, m_0 la masse d'un électron et μ la masse effective réduite.

L'énergie d'un exciton de vecteur \vec{K} est donnée par :

$$E_{ex}^{3D}(\vec{K}, n) = E_G - E_{ex}^b + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M^*}, \quad (1.6)$$

où n est le nombre quantique principal de l'exciton. Comme le montre la Figure 1.4, l'énergie de l'état fondamental de l'exciton (état 1S) en $\vec{K}=0$ correspond à l'énergie de la bande interdite E_G diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton, notée E_{ex}^b . Cette dernière s'écrit :

$$E_{ex,n}^b = R_y^* \frac{1}{n^2} = 13.6 eV \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{1}{n^2}, \quad (1.7)$$

en considérant que l'énergie de liaison de l'exciton s'apparente à une énergie de Rydberg effective modifiée par la masse réduite de l'électron et du trou μ et par ϵ_r .

Les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton (E_{ex}^b) et de son rayon de Bohr (a_{ex}) pour GaN et ZnO sont comparées à d'autres semiconducteurs III-V et II-VI sur la Figure 1.5. On notera la grande énergie de liaison de l'exciton dans ZnO et GaN, supérieure pour les deux matériaux à l'énergie thermique à température ambiante.

Les excitons constituent donc les excitations électroniques élémentaires du cristal, induisant d'importants effets sur les propriétés optiques des semiconducteurs. Comme nous

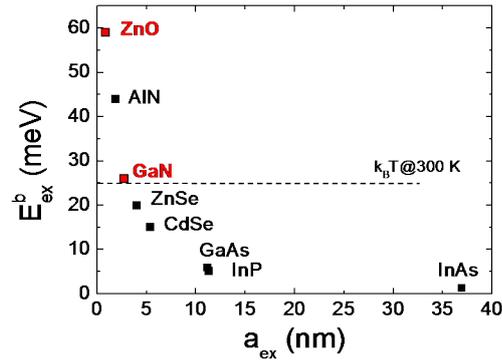


FIG. 1.5 – Energie de liaison fondamentale en fonction de la valeur du rayon de Bohr excitonique pour différents semiconducteurs III-V et II-VI. La courbe en trait pointillé correspond à l'énergie thermique à température ambiante.

le détaillerons dans la suite, ces états d'énergie excitonique se manifestent sous forme de résonance sur les spectres de réflectivité ainsi que sous forme de pics résonants sur les spectres d'absorption et de luminescence à une énergie inférieure à l'énergie de la bande interdite. A noter que les états d'exciton convergent pour $n \rightarrow \infty$ vers le continuum d'ionisation correspondant directement à l'énergie des transitions "bande-à-bande" donnée par E_G (Fig. 1.4).

Structure fine des excitons 3D La structure fine de l'exciton s'explique en considérant les différents états de moment cinétique de l'électron et du trou. Les états excitoniques en $k=0$ s'obtiennent par produit tensoriel des états d'électrons et de trous donnés dans les Tableaux 1.2 et 1.3 en fonction que le semiconducteur cristallise en phase ZB ou WZ. L'état de spin des électrons y est décrit par un moment cinétique $s_z = \pm 1/2$. Les trous sont caractérisés par un moment cinétique $j_z = \pm 3/2$ ou $j_z = \pm 1/2$. Le moment cinétique de l'exciton est alors donné par $J_z = j_z + s_z$.

Dans le cas d'un exciton construit à partir d'un électron et d'un trou lourd, par composition des moments cinétiques de l'électron et du trou $j_z = \pm 3/2$, on obtient les états de "l'exciton lourd" :

$$|1, \pm 1\rangle = \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{et} \quad |2, \pm 2\rangle = \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.8)$$

La même opération peut être réalisée sur les autres excitons construits à partir des mêmes états d'électron mais avec les états de trou des autres sous-bandes de valence.

L'interaction entre l'électron et le trou constituant l'exciton joue ensuite un rôle prépondérant dans la structure fine des différents complexes excitoniques. Les termes d'échange entre les états de la bande de valence et de la bande de conduction sont formalisés par "l'interaction d'échange électron-trou", décrite dans la référence [1] et références incluses.

L'interaction d'échange entre les deux particules de l'exciton à trois dimensions comporte deux contributions :

- L'interaction à "courte portée". Cette contribution peut être définie comme une interaction de contact. Elle dépend du moment cinétique des porteurs et de la symétrie du système. Elle contribue à lever la dégénérescence des états excitoniques. Dans GaAs, cette énergie d'interaction d'échange courte-portée est relativement faible $\delta_0^{GaAs}=0.02$ meV [27] tandis que dans GaN et ZnO, elle est beaucoup plus importante : $\delta_0^{GaN}=0.69$ meV [28] et $\delta_0^{ZnO}=4.7$ meV [29].
- L'interaction à "longue portée". Ce terme est responsable du décalage (ou "*splitting*") longitudinal-transverse en énergie des excitons ; il ne couple que les états du sous-espace des excitons $|1, \pm 1\rangle$. Dans GaAs, le "splitting" longitudinal-transverse est relativement faible $\delta_{LT}^{GaAs}=0.08 \pm 0.02$ [27, 30] tandis que dans GaN et ZnO, il est également un à deux ordres de grandeur plus élevé : $\delta_{LT}^A=1.5$ meV et $\delta_{LT}^B=2.2$ meV dans GaN WZ et $\delta_{LT}^A=1.5$ meV, $\delta_{LT}^B=11$ meV et $\delta_{LT}^C=13$ meV dans ZnO WZ [31, 32].

Nous reviendrons sur la structure fine de l'exciton 3D lorsque nous présenterons les règles de pompage optique orienté (paragraphe 1.2.1).

1.1.2 Les hétérostructures semiconductrices

Des progrès spectaculaires dans le domaine de la physique des semiconducteurs et de ses applications n'ont pu être réalisés qu'à partir du moment où les conditions de croissance des matériaux ont pu être maîtrisées. Plusieurs techniques de croissance ont été développées à partir des années 1970 conduisant à la maîtrise ultime du dépôt d'atomes, monocouche par monocouche. Ainsi, peuvent être conçues des structures semiconductrices dont les tailles sont réduites à des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde de l'électron dans le milieu, soit quelques nanomètres typiquement, et dont les compositions peuvent également varier à l'échelle du nanomètre.

Dans ce type de structures, des effets de confinement apparaissent du fait de la discontinuité du potentiel électronique aux interfaces entre deux matériaux d'énergie de bande interdite différente (voir Fig. 1.6). Les porteurs ne sont plus libres de se mouvoir dans toutes les directions de l'espace et leurs états d'énergie deviennent quantifiés dans les directions de confinement. Nous détaillerons ici les principales propriétés électroniques de puits quantiques (confinement unidimensionnel) et de boîtes quantiques (confinement tridimensionnel).

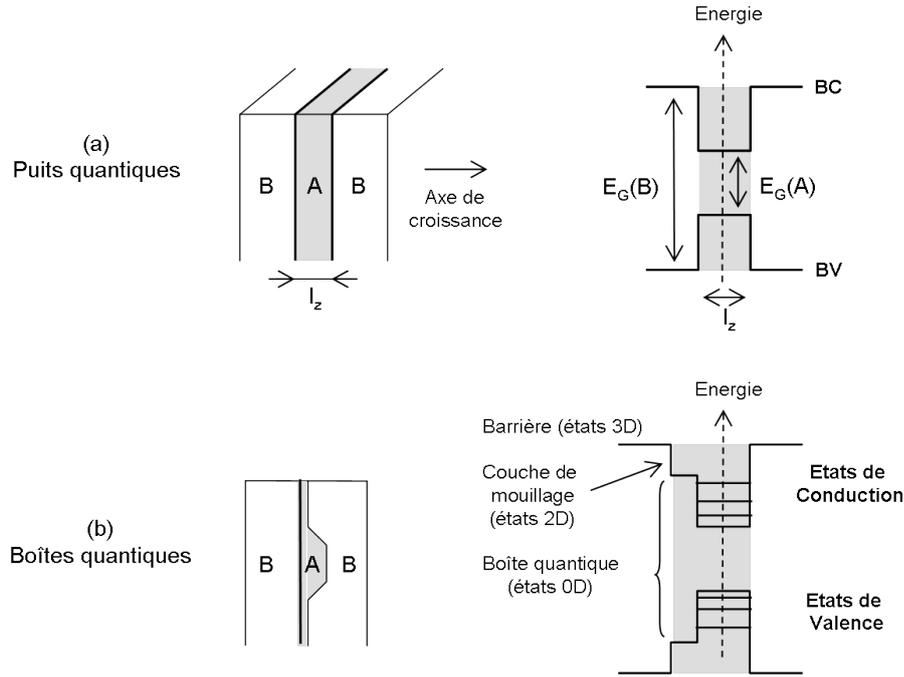


FIG. 1.6 – Schéma de principe de la structure de bande (a) d'un puits quantique (b) d'une boîte quantique.

1.1.2.1 Puits quantiques

Une structure de puits quantique, schématisée sur la Figure 1.6(a), est obtenue en insérant une fine couche d'un matériau A entre deux couches d'un matériau B de largeur de bande interdite plus importante. Les porteurs restent libres de se mouvoir dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance (Oz) mais ont des états d'énergie quantifiés dans la direction de confinement. On peut scinder l'équation aux valeurs propres en une partie suivant z et une partie dans le plan du puits dont la solution est une onde plane 2D.

La relation de dispersion peut s'écrire :

$$E(\vec{k}) = E_{n_z} + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_{e,h}}. \quad (1.9)$$

Dans le cas de l'approximation d'un puits de potentiel de largeur L_z et de barrières infinies des deux cotés, les énergies de confinement E_{n_z} sont données par :

$$E_{n_z}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e,h} L_z^2} n_z^2, \quad n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (1.10)$$

où n_z sont les nombres quantiques primaires pour l'électron ou pour le trou.

Dans le cas d'un semiconducteur en phase ZB, ceci se traduit par la levée de dégénérescence des bandes de trous lourds et de trous légers au centre de la zone de Brillouin du fait que $m_{hh} \neq m_{lh}$.

Notion d'exciton 2D L'influence de la dimensionnalité de la structure sur les excitons joue non seulement sur leur densité d'états mais aussi sur leur énergie de liaison.

Dans le cas d'un exciton bidimensionnel (2D), le mouvement de l'électron et du trou est restreint selon la direction (Oz). Celui-ci est décrit par les fonctions d'onde $\phi_e(\vec{k}_{z,e})$ et $\phi_h(\vec{k}_{z,h})$ de l'électron et du trou. Dans le plan, le mouvement de l'exciton est décrit en considérant séparément le mouvement du centre de masse et de la particule réduite. Le mouvement du centre de masse peut être décrit par une onde plane 2D et celui de la particule réduite par une fonction d'onde hydrogénoïde 1S à deux dimensions de rayon de Bohr a_{2D} . Cette dernière s'écrit :

$$\phi_{env}^{2D}(\vec{\rho}_{\parallel}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_{2D}^2}} \exp\left(-\frac{|\vec{\rho}_{\parallel}|}{a_{2D}}\right), \quad (1.11)$$

où le rayon de Bohr a_{2D} décrit la distance moyenne dans le plan entre l'électron et le trou.

La relation de dispersion d'un exciton 2D s'écrit :

$$E_{ex}^{2D}(\vec{K}, n) = E_g + E_{n_z}^e + E_{n_z}^h - E_{ex}^b(3D) \frac{1}{(n - 1/2)^2} + \frac{\hbar^2(K_x^2 + K_y^2)}{2M^*}, \quad (1.12)$$

où $E_{n_z}^{e(h)}$ correspond à l'énergie de quantification de l'électron (du trou), donnée par la relation 1.10 dans le cas d'un puits de barrières infinies. L'énergie de liaison de l'exciton 1S se trouve renforcée : $E_{ex}^b(2D) = 4E_{ex}^b(3D)$ ainsi que sa force d'oscillateur. En effet, la quantification selon l'axe (Oz) augmente le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou, renforçant leur attraction et réduisant la rayon de Bohr a_{2D} .

1.1.2.2 Boîtes quantiques

Les boîtes quantiques sont des structures où le confinement se fait dans les trois directions de l'espace. Dans ce cas, les états d'énergie deviennent discrets, comme dans les systèmes atomiques, ce qui fait que les boîtes quantiques sont parfois assimilées à des "atomes artificiels".

Différentes techniques d'élaboration sont accessibles pour réaliser des boîtes quantiques, que ce soit par voie chimique, par structuration ou par épitaxie [33, 34, 35]. Le processus d'élaboration des boîtes quantiques que nous allons analyser au chapitre 4 tire partie de la transition de Stranski-Krastanov qui se manifeste lors de l'épitaxie à jets moléculaires d'un matériau sur un autre présentant un paramètre de maille différent. Le détail de la croissance de boîtes quantiques auto-organisées de GaN sur AlN est donné dans le chapitre 4.

Dans le cas des boîtes quantiques auto-organisées, leur extension latérale est généralement bien plus importante que leur hauteur ($L_x, L_y \gg L_z \sim a_B$). L'exciton piégé dans

une telle boîte est donc fortement confiné dans la direction (Oz) tout en subissant un confinement moins important dans les autres directions de l'espace. Il semble donc raisonnable de pouvoir découpler le mouvement des excitons dans le plan de croissance, de celui dans la direction (Oz).

Selon z , l'énergie de confinement est supérieure à l'énergie d'interaction coulombienne. En considérant le modèle du puits de potentiel à barrière infinie de largeur L_z , l'énergie de confinement suivant z s'écrit pour l'électron $n_e^2 \pi^2 \hbar^2 / 2m_e^* L_z^2$ et pour le trou $n_h^2 \pi^2 \hbar^2 / 2m_h^* L_z^2$, où n_e et n_h sont les nombres quantiques primaires pour l'électron et pour le trou.

Pour le confinement latéral dans la boîte, deux cas de figure se présentent : soit un régime de confinement latéral faible, où l'interaction électrostatique reste forte devant le confinement (cas des boîtes GaN/AlN) ; soit un régime de confinement fort, où les énergies d'interaction coulombienne deviennent plus faibles que les énergies de confinement (cas des boîtes InAs/GaAs). La quantification des niveaux est alors déterminée indépendamment pour l'électron et pour le trou comme pour le confinement selon z ; l'interaction coulombienne est traitée en perturbation.

Dans le cas d'un confinement latéral faible, comme c'est le cas dans les boîtes quantiques de GaN/AlN que nous allons étudier au chapitre 4, la corrélation électron-trou est peu perturbée par la localisation du centre de masse. On retrouve ainsi le cas de l'exciton 2D étudié précédemment mais, au lieu de décrire le mouvement du centre de masse par une onde plane 2D, on choisit une fonction enveloppe localisée $\Psi(X, Y)$.

En reprenant la description de l'exciton en terme de centre de masse (\vec{K}, M^*) et de particule réduite ($\vec{\rho}_{\parallel}, \mu$), comme dans le paragraphe 1.1.1.3, la fonction d'onde excitonique dans une boîte "aplatie" peut s'écrire :

$$\Phi_{ex}(X, Y, \rho_{\parallel}, k_{z,e}, k_{z,h}) = \frac{1}{C} \phi_e(k_{z,e}) \phi_h(k_{z,h}) \phi_{env}^{2D}(\vec{\rho}_{\parallel}) \Psi(X, Y), \quad (1.13)$$

où $\phi_e(k_{z,e})$ et $\phi_h(k_{z,h})$ sont les fonctions d'onde selon z de l'électron et du trou, respectivement, et $\phi_{env}^{2D}(\vec{\rho}_{\parallel})$ est la fonction d'onde hydrogénoïde 2D donnée par la relation 1.11.

1.2 Pompage optique orienté

Nous allons nous intéresser à présent à la description du processus de pompage optique orienté que nous avons utilisé pour toutes les expériences présentées dans ce manuscrit.

Lorsqu'un semiconducteur interagit avec une onde électromagnétique d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite, l'absorption d'un photon transfère à la fois son énergie, son vecteur d'onde et son moment cinétique à la paire électron-trou photogénérée. Ainsi, en polarisant de manière appropriée les photons de l'onde excitatrice, les porteurs qui pourront être photogénérés seront sélectionnés en fonction de leur moment cinétique de

spin et une polarisation de spin électronique va pouvoir ainsi être créée [36]. Ce processus impose toutefois un certain nombre de conditions que nous allons présenter en fonction de la dimensionnalité du système considéré.

1.2.1 Structures 3D

1.2.1.1 Règles de sélection

Pour un semiconducteur massif, la règle d'or de Fermi donne la probabilité de transition d'un état de la bande de valence (état initial i) vers un état de la bande de conduction (état final f) sous l'action d'un rayonnement électromagnétique. Cette probabilité s'écrit :

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{op} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_0) \quad (1.14)$$

La fonction de Dirac (δ) traduit la conservation de l'énergie entre l'état initial et l'état final après l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega_0$. L'élément de matrice $|\langle f | H_{op} | i \rangle|^2$ détermine les transitions permises et leurs intensités relatives. Pour une onde plane monochromatique définie par son champ électrique $E(r, t) = \frac{E_0}{2} \vec{e}(e^{i(\omega_0 t - \vec{q} \cdot \vec{r})} + c.c.)$, dans l'approximation dipolaire électrique, cet élément de matrice s'écrit :

$$|\langle f | H_{op} | i \rangle|^2 = \left(\frac{eE_0}{2m_0\omega_0}\right)^2 |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2, \quad (1.15)$$

où \vec{e} représente le vecteur polarisation de l'onde électromagnétique, \vec{q} son vecteur d'onde et e, \vec{p} et m_0 respectivement, la charge, l'impulsion et la masse de l'électron dans le vide.

Dans un semiconducteur massif, nous avons vu au paragraphe 1.1.1.2 que les fonctions d'onde des états électroniques peuvent être décrites sous la forme de fonctions de Bloch du type : $\Phi_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$ avec C une constante de normalisation, \vec{k} le vecteur d'onde de l'électron ou du trou et $u_{i, \vec{k}}$ la partie périodique de la fonction de Bloch.

Le calcul de l'élément de matrice optique entre un état de bande de valence et un état de bande de conduction aboutit à :

$$|\langle \Phi_{c, \vec{k}}(\vec{r}) | H_{op} | \Phi_{v, \vec{k}'}(\vec{r}) \rangle|^2 = \left(\frac{eE_0}{2m_0\omega_0}\right)^2 |\langle u_{c, \vec{k}}(\vec{r}) | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_{v, \vec{k}'}(\vec{r}) \rangle|^2 \delta(\vec{k}', \vec{k} + \vec{q}) \quad (1.16)$$

Le symbole de Kronecker traduit ici la conservation du vecteur d'onde. Les règles de sélection définies par l'élément de matrice dipolaire électrique entre la bande de conduction et les sous-bandes de valence pour une onde de direction de propagation et de polarisation données sont regroupées dans les tableaux de la Figure 1.7.

Dans toutes les expériences présentées par la suite, la lumière excitatrice se propage parallèlement à l'axe de croissance des échantillons ($k \parallel (Oz)$); pour les structures WZ, cette direction est parallèle à l'axe \vec{c} défini au paragraphe 1.1.1.1. En tenant compte de

(a) Blende de zinc				(b) Wurtzite $\alpha^2 + \beta^2 = 1$			
e-h _{HH}	e // (Ox)	e // (Oy)	e // (Oz)	e-h _A	e // (Ox)	e // (Oy)	e // (Oz)
q // (Ox)	impossible	1/2 π^2	0	q // (Ox)	impossible	1/2 π^2	0
q // (Oy)	1/2 π^2	impossible	0	q // (Oy)	1/2 π^2	impossible	0
q // (Oz)	1/2 π^2	1/2 π^2	impossible	q // (Oz)	1/2 π^2	1/2 π^2	impossible
e-h _{LH}	e // (Ox)	e // (Oy)	e // (Oz)	e-h _B	e // (Ox)	e // (Oy)	e // (Oz)
q // (Ox)	impossible	1/6 π^2	2/3 π^2	q // (Ox)	impossible	$\alpha^2/2 \pi^2$	$\beta^2 \pi^2$
q // (Oy)	1/6 π^2	impossible	2/3 π^2	q // (Oy)	$\alpha^2/2 \pi^2$	impossible	$\beta^2 \pi^2$
q // (Oz)	1/6 π^2	1/6 π^2	impossible	q // (Oz)	$\alpha^2/2 \pi^2$	$\alpha^2/2 \pi^2$	impossible
e-h _{SO}	e // (Ox)	e // (Oy)	e // (Oz)	e-h _C	e // (Ox)	e // (Oy)	e // (Oz)
q // (Ox)	impossible	1/3 π^2	1/3 π^2	q // (Ox)	impossible	$\beta^2/2 \pi^2$	$\alpha^2 \pi^2$
q // (Oy)	1/3 π^2	impossible	1/3 π^2	q // (Oy)	$\beta^2/2 \pi^2$	impossible	$\alpha^2 \pi^2$
q // (Oz)	1/3 π^2	1/3 π^2	impossible	q // (Oz)	$\beta^2/2 \pi^2$	$\beta^2/2 \pi^2$	impossible

FIG. 1.7 – Règles de sélection optique en $k=0$ pour les transitions induites entre les sous-bandes de valence et la bande de conduction par une onde électromagnétique de polarisation \vec{e} et de vecteur d'onde \vec{q} dans un semiconducteur de type ZB ou WZ. $\Pi^2 = E_p/(2m_0)$, E_p étant l'énergie de Kane du semiconducteur considéré, d'après [15, 16]

la conservation du moment cinétique, les transitions optiques autorisées dans un semiconducteur massif excité par une lumière polarisée circulairement droite (σ^+) ou gauche (σ^-) peuvent se résumer comme présenté sur la Figure 1.8(a) et (b), que le semiconducteur soit en phase ZB ou WZ.

La Figure 1.8 illustre le fait que l'excitation sélective d'énergie $E_{exc} = E_G$ d'un semiconducteur ZB massif par une lumière polarisée circulairement droite provoque la transition de 3 électrons de spin -1/2 pour 1 électron de spin 1/2 vers la bande de conduction. Le taux de polarisation électronique défini par : $P = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-}$ peut être alors au maximum de 50 %. Si l'énergie d'excitation est supérieure à $E_G + \Delta_{SO}$, la transition de deux électrons supplémentaires de spin 1/2 de la bande split-off vers la bande de conduction est rendue possible, réduisant à 0 le taux de polarisation de spin électronique [1].

La création d'une polarisation de spin dans un semiconducteur ZB impose donc que l'énergie de l'onde excitatrice E_{exc} soit ajustée de manière à remplir la condition : $E_G \leq E_{exc} \leq E_G + \Delta_{SO}$. Dans GaAs, $\Delta_{SO} = 340$ meV [23] tandis que dans GaN ZB, cette énergie est réduite à $\Delta_{SO} \sim 17$ meV [11]. Cela limite donc considérablement la gamme des énergies d'excitation laser dans laquelle une polarisation de spin peut être créée.

Pour un semiconducteur massif de type WZ, les deux premières bandes de valence ne sont plus dégénérées en $k=0$. Il est donc possible de photogénérer une population d'électrons pure de spin en excitant sélectivement la sous-bande de valence A avec une lumière polarisée circulairement. Ensuite, les poids relatifs des transitions avec les bandes B et C sont donnés par α^2 et β^2 qui varient d'un matériau à un autre et de l'état de contrainte.

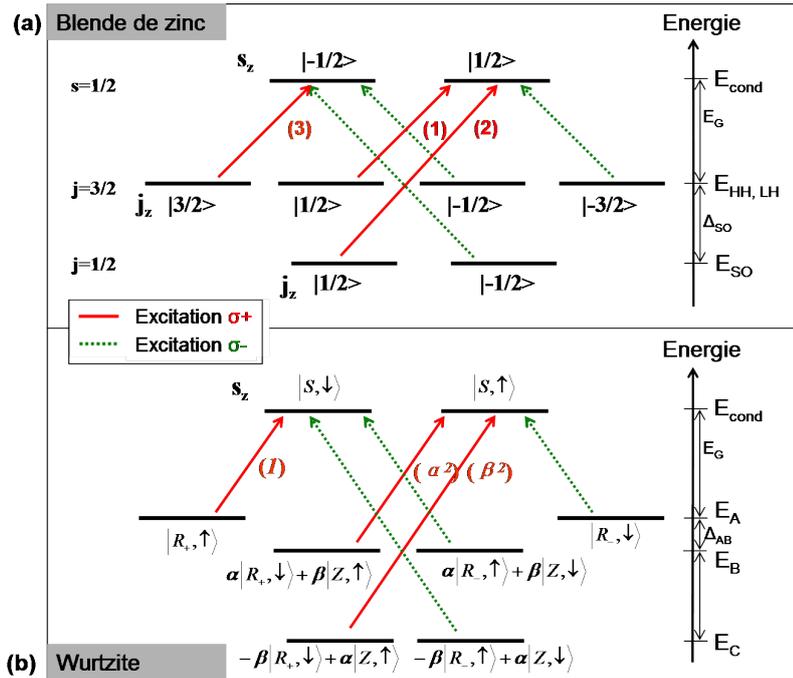


FIG. 1.8 – Règles de sélection optique en $k=0$ correspondant à l'excitation d'un semiconducteur massif de structure (a) blende de zinc, (b) wurtzite par des photons polarisés σ^+ ou σ^- . Les chiffres entre parenthèses indiquent les intensités relatives des transitions. Les états de valence sont représentés en formalisme de trou.

Dans ZnO, les valeurs de α^2 et de β^2 se situent autour de 0.8-0.9 et 0.1-0.2, respectivement [37, 14]. Cela signifie que, d'une part, les états de la bande C (Γ_7) ne sont que très peu couplés à la lumière dans cette configuration de propagation le long de l'axe (Oz), même si un faible couplage peut exister avec la bande B également de symétrie Γ_7 ; d'autre part, la gamme des énergies d'excitation laser disponible pour créer une polarisation de spin dans ces matériaux est réduite : $E_G \leq E_{\text{exc}} \leq E_G + \Delta_{AB}$.

Ces règles de sélection sont valables non seulement pour l'excitation mais aussi pour l'émission lors de la recombinaison excitonique. La relation existante entre la polarisation de spin des porteurs et la polarisation de la luminescence permet donc la détermination optique des propriétés de spin électronique du matériau.

Règles de sélection pour les états excitoniques 3D Nous avons considéré jusqu'à présent le pompage optique dans un modèle simplifié de transitions bande-à-bande. Compte tenu de l'importance des effets excitoniques dans GaN ou ZnO, nous devons en fait considérer les transitions *excitoniques*, comme présenté sur la Figure 1.9 pour un semiconducteur en phase WZ.

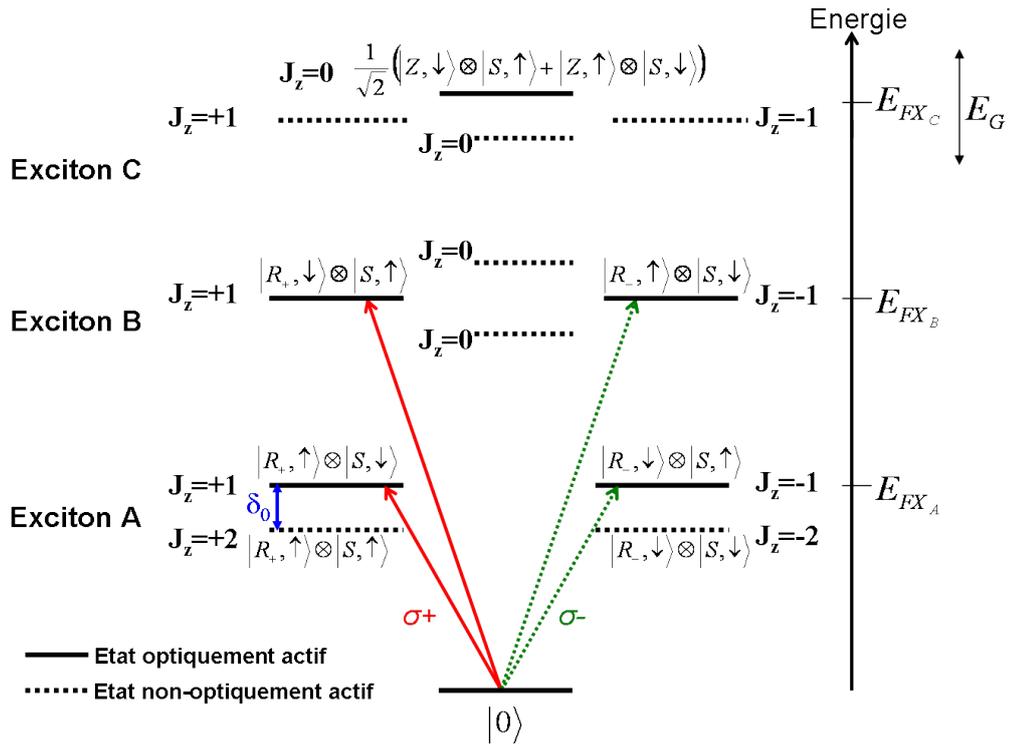


FIG. 1.9 – Règles de sélection optique en $k=0$ correspondant à l'excitation d'un semiconducteur massif de structure wurtzite en formalisme de transitions excitoniques. Nous considérons que la lumière se propage selon l'axe \vec{c} . Par soucis de simplicité, nous avons considéré $|R_+\rangle = |X + iY\rangle / \sqrt{2}$, $|R_-\rangle = |X - iY\rangle / \sqrt{2}$ et $\alpha^2 \gg \beta^2$.

L'absorption d'un photon dans un semiconducteur massif commence à une énergie inférieure à E_G du fait de la présence des états excitoniques aux énergies $E_G - E_{ex,n}^b$ (cf Equation 1.7). Lors d'une transition optique polarisée circulairement σ^\pm , la projection du moment cinétique dans la direction du vecteur d'onde est de ± 1 . La conservation du moment cinétique impose donc que seuls les états excitoniques de moment $s_{z,e} + j_{z,h} = J_z = \pm 1$ pourront se coupler à la lumière (lors d'une transition à un photon). Ainsi, les états de l'exciton lourd ou de l'exciton A (pour un semiconducteur resp. ZB ou WZ) de moment cinétique $|1, \pm 1\rangle$, décrits au paragraphe 1.1.1.3, sont optiquement actifs ou "brillants" tandis que les états $|2, \pm 2\rangle$ sont non-optiquement actifs ou "noirs". De même, les états de l'exciton léger (ZB) ou de l'exciton B (WZ) de moment cinétique $J_z = \pm 1$ sont optiquement actifs tandis que les états $J_z = 0$ sont noirs.

1.2.2 Structures 2D

Le calcul des probabilités de transition dans les puits quantiques peut être mené de manière similaire à celle développée pour les structures 3D, mais à partir des fonctions d'onde dans le cas 2D décrites dans le formalisme de la fonction enveloppe. Le calcul de

l'élément de matrice dipolaire électrique conduit alors aux mêmes règles de sélection que celles données dans le Tableau 1.7.

Dans un puits quantique en phase ZB, le confinement lève la dégénérescence entre les bandes de trous lourds et de trous légers en $k_{\perp}=0$. Il est alors possible d'exciter sélectivement la transition excitonique $|1, +1\rangle$ (resp. $|1, -1\rangle$) avec une lumière polarisée circulairement σ^+ (resp. σ^-). Un tel phénomène est appelé *orientation optique des excitons* et est schématisé au point (i) de la Figure 1.10(a).

Par ailleurs, il est également possible d'envisager l'excitation des transitions d'excitons lourds avec une lumière polarisée linéairement (σ^X ou σ^Y) qui peut en effet être vue comme une superposition cohérente de deux ondes polarisées circulairement avec des hélicités opposées. Ce type d'excitation n'induit aucun déséquilibre entre les populations des états $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ mais génère une superposition cohérente de ces états [1], notée :

$$|X\rangle = \frac{|+1\rangle+|-1\rangle}{\sqrt{2}} \text{ ou } |Y\rangle = \frac{|+1\rangle-|-1\rangle}{i\sqrt{2}},$$

selon la polarisation de l'excitation. Les règles de sélection dans ce cas sont schématisées au point (ii) de la Figure 1.10(a). Dans ces conditions, les excitons photogénérés s'alignent selon la direction définie par le champ électrique de l'onde excitatrice. On parle alors d'*alignement optique des excitons*.

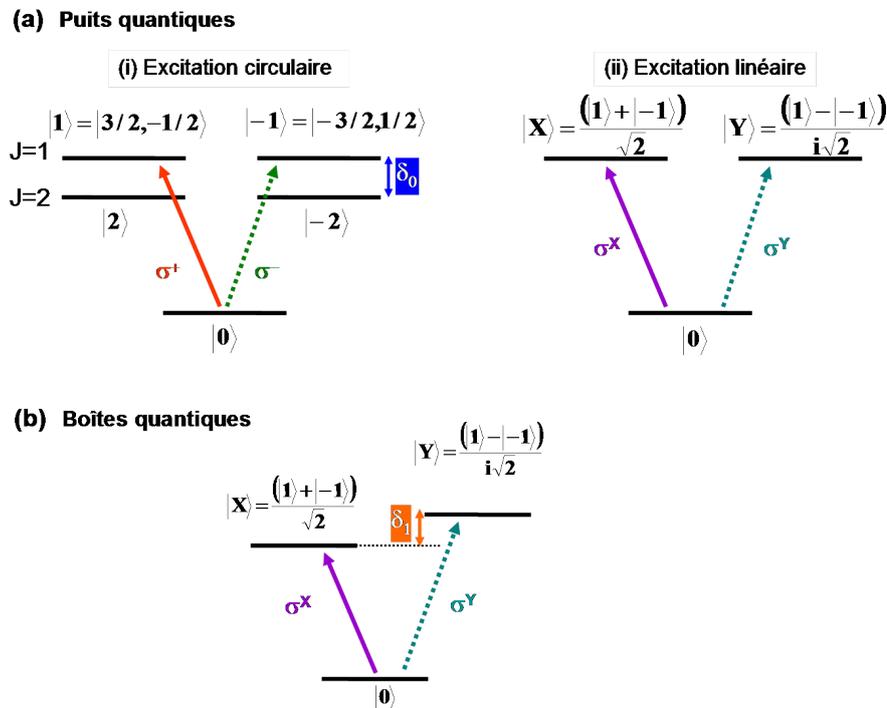


FIG. 1.10 – Règles de sélection optique en $k=0$ correspondant à l'excitation (a) d'un puits quantique (b) d'une boîte quantique.

1.2.3 Structures 0D

Les transitions excitoniques autorisées dans les boîtes quantiques peuvent être déterminées par un calcul assez similaire à celui proposé pour les structures 3D et 2D mais à partir des fonctions d'onde excitoniques décrites dans le paragraphe 1.1.2.2. Toutefois, ces dernières sont assez mal connues car elles dépendent de la structure fine des excitons 0D qui dépend elle-même de la forme réelle du potentiel dans ces boîtes. Or, ce potentiel est directement lié à la forme des boîtes quantiques, au profil de leurs interfaces ou au profil de contraintes qui sont très variables dans le cas des boîtes quantiques auto-organisées que nous allons étudier.

La structure fine des excitons dans les boîtes quantiques dépend ainsi de la symétrie du système considéré [38]. Toute réduction de symétrie se traduit alors par une anisotropie des termes de l'interaction d'échange électron-trou dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance. Dans les boîtes quantiques, cette anisotropie provoque le mélange des états $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ de l'exciton lourd pour former deux nouveaux états propres non-dégénérés :

$$|X\rangle = \frac{|+1\rangle + |-1\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad |Y\rangle = \frac{|+1\rangle - |-1\rangle}{i\sqrt{2}}, \quad (1.17)$$

dont la dégénérescence est levée par la composante anisotrope de l'énergie d'échange électron-trou, que l'on notera δ_1 . Une représentation de la structure fine des excitons ainsi que des règles de sélection dans les boîtes quantiques est donnée sur la Figure 1.10(b).

Ainsi, les transitions optiques impliquant les états excitoniques $|X\rangle$ et $|Y\rangle$ sont polarisées linéairement selon les directions des axes d'anisotropie, usuellement les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ dans le cas de semiconducteurs ZB.

L'origine de l'énergie d'échange anisotrope dans les boîtes quantiques est encore à l'heure actuelle discutée. Deux contributions ont quand même été identifiées, même si leur poids respectif dans l'anisotropie de l'interaction électron-trou reste indéterminé. La première contribution serait liée à l'élongation spatiale des boîtes quantiques selon une direction donnée [39]. La deuxième contribution serait due à la réduction de la symétrie aux interfaces de boîtes qui provoque la perte de l'invariance du système par l'opération de roto-inversion [39, 40].

Dans les boîtes quantiques GaAs/AlGaAs ou InAs/GaAs, la valeur de l'interaction d'échange électron-trou anisotrope δ_1 est de l'ordre de 50 à 100 μeV [5, 39, 41]. En revanche, dans les boîtes quantiques auto-organisées de GaN cubique ou même wurtzite, l'existence même de cette interaction d'échange anisotrope n'a pas encore été démontrée. Les résultats présentés au chapitre 4 semblent confirmer son existence via une luminescence

excitonique polarisée linéairement mais nos mesures ne permettent pas d'en donner une valeur. Toutefois, étant donné que l'énergie de liaison de l'exciton est plus importante dans GaN comparé à InAs ou GaAs, on pourrait s'attendre à ce que l'interaction d'échange y soit renforcée [42].

1.3 Dynamique de spin : Principaux mécanismes de relaxation de spin

Pour terminer ce chapitre, nous présentons, de manière synthétique, les principaux mécanismes contribuant à la relaxation de spin des porteurs dans les structures semiconductrices. Ces mécanismes ont été formulés pour l'essentiel dans les années 1970 et sont décrits plus en détails dans la référence [1].

1.3.1 Mécanisme Elliott-Yafet

Ce mécanisme est basé sur le mélange des états de spin des électrons de la bande de conduction induit par le couplage spin-orbite pour des vecteurs $\vec{k} \neq 0$. Les états électroniques n'y sont donc pas des états de spin purs. Ainsi, tout mécanisme de diffusion sur l'électron qui provoque le passage d'un état de vecteur \vec{k} vers un état \vec{k}' peut conduire également à la relaxation du spin [43]. Le temps de relaxation de spin est donc ici proportionnel au temps de relaxation du moment \vec{k} . Notons qu'un mécanisme similaire peut être envisagé pour expliquer la relaxation du spin des trous car le couplage entre les sous-bandes de trous lourds et de trous légers induit un mélange des états de spin de trou pour $\vec{k} \neq 0$ [44].

Le temps de relaxation de spin des porteurs par ce mécanisme est donné par la relation [1] :

$$\frac{1}{\tau_s(E_k)} \cong \left(\frac{\Delta_{SO}}{E_G + \Delta_{SO}} \right)^2 \left(\frac{E_k}{E_G} \right)^2 \frac{1}{\tau_p(E_k)}, \quad (1.18)$$

où τ_p est le temps de relaxation du vecteur d'onde.

On s'attend donc à ce que, dans les semiconducteurs type GaN et ZnO, la forte valeur de l'énergie de bande interdite E_G et la faible valeur du couplage spin-orbite contribuent à réduire la contribution de ce mécanisme dans la relaxation de spin des porteurs. Néanmoins, la très forte densité de défauts (dislocations, etc) dans ces matériaux peut conduire à des temps de relaxation du vecteur d'onde τ_p très courts et donc à une contribution non négligeable de ce mécanisme à la perte de polarisation de spin (*cf* Chapitre 4).

1.3.2 Mécanisme D'Yakonov-Perel

Ce mécanisme se manifeste dans les cristaux non centro-symétriques. L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence de spin de la bande de conduction en $\vec{k} \neq 0$ [45] : les électrons de même vecteur $\vec{k} \neq 0$ et de spins opposés ont donc des énergies différentes.

L'effet de l'interaction spin-orbite peut se décrire de manière analogue à la présence d'un champ magnétique effectif interne au cristal dont l'amplitude et la direction dépendent de \vec{k} . L'électron voit alors son spin effectuer une précession autour de ce champ effectif. Or, la direction du champ change à chaque processus de collision. Le temps de relaxation de spin (τ_s) dépend donc de l'intervalle de temps entre deux collisions ($1/\tau^*$). Si ce dernier est long, le spin a le temps de précesser entre deux collisions. Dans le cas contraire, la relaxation de spin est fortement retardée car l'axe de précession subit des changements fréquents de direction : le temps de relaxation de spin suit alors une loi inversement proportionnelle au temps entre deux collisions. Ce phénomène est connu sous le nom de "*motional narrowing*".

Ce mécanisme est prépondérant dans la relaxation de spin des électrons au-dessus de 50 K dans les semiconducteurs type GaAs. Dans le cas de GaN et de ZnO, l'énergie d'interaction spin-orbite est faible, ce qui pourrait contribuer à rallonger le temps de relaxation de spin des électrons.

1.3.3 Mécanisme Bir-Aronov-Pikus

Ce mécanisme se manifeste lors des processus de diffusion impliquant un électron et un trou. Les deux particules peuvent alors relaxer simultanément leur spin par l'intermédiaire de l'interaction d'échange électron-trou [46]. L'efficacité de ce mécanisme dépend donc directement de la probabilité des processus de diffusion électron-trou. Elle est ainsi particulièrement élevée dans les matériaux massifs dopés p . Dans ce travail de thèse, nous avons essentiellement étudié des structures non-dopées où ce mécanisme ne devrait donc pas être dominant dans la relaxation de spin des porteurs.

1.3.4 Mécanisme de relaxation lié à l'interaction hyperfine

L'existence de l'interaction hyperfine entre le spin des électrons et le spin des noyaux atomiques est une source de relaxation de spin [47]. Dans les matériaux semiconducteurs massifs, ce mécanisme est souvent négligé car les autres mécanismes classiques de relaxation de spin sont beaucoup plus efficaces. Dans les boîtes quantiques, en revanche, son efficacité est exaltée par le confinement. Ainsi, des temps de relaxation de spin de l'électron de 20 ns à T=300 K ont été mesurés récemment dans des nanoparticules de ZnO [35]. Les auteurs ont considéré que ce temps était limité par ce mécanisme lié à l'interaction hyperfine.

1.3.5 Mécanisme de relaxation du moment cinétique de l'exciton

La relaxation du spin de l'exciton peut avoir lieu soit par relaxation de l'électron ou du trou indépendamment (relaxation "à une particule"), soit par relaxation simultanée du spin des deux particules. Cette dernière, dite relaxation "en bloc" du spin de l'exciton, a été identifiée par Maialle *et al.* dans les puits quantiques III-V [30]. Cette relaxation "en bloc" est provoquée par l'interaction d'échange électron-trou à longue portée.

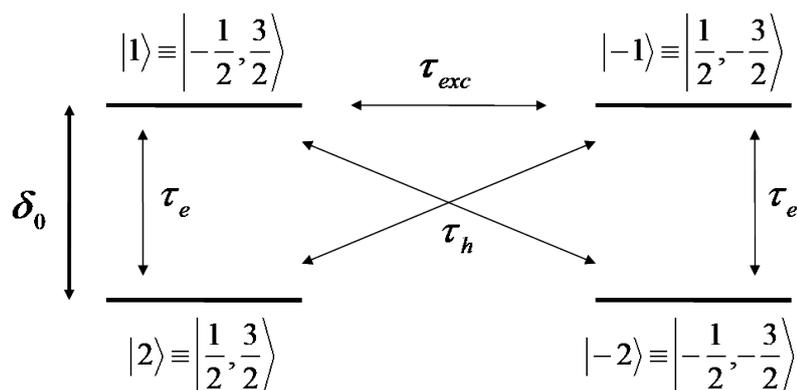


FIG. 1.11 – Représentation schématique des différents processus provoquant la perte de l'orientation optique de l'exciton lourd. τ_e , τ_h et τ_{exc} désignent respectivement les temps de relaxation de spin de l'électron, du trou et de l'exciton lourd.

Comme le montre la Figure 1.11 pour un exciton lourd, le premier processus de relaxation "à une particule" est caractérisé par les temps de relaxation de spin de l'électron et du trou τ_e et τ_h respectivement. Il couple les états excitoniques optiquement actifs $|J_z = \pm 1\rangle$ avec les états noirs $|J_z = \pm 2\rangle$. Le second processus de relaxation en "bloc" est caractérisé par le temps de relaxation de spin de l'exciton τ_{exc} . Il transforme un exciton $|+1\rangle$ en un exciton $|-1\rangle$ et réciproquement.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Contents

2.1	Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	32
2.1.1	Les sources lasers d'excitation	32
2.1.2	Détection par caméra à balayage de fente	35
2.1.3	Résolution en polarisation	38
2.1.4	Cryogénie et champs magnétiques	38
2.2	Spectroscopie optique de réflectivité	39
2.2.1	Principe de la réflectivité optique	39
2.2.2	Montage expérimental	41
2.3	Spectroscopie pompe-sonde en réflectivité différentielle	41
2.3.1	Principe de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité	41
2.3.2	Montage expérimental	42

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux de spectroscopie optique utilisés au cours de mon travail de thèse.

La première partie présente le dispositif de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps dédiée au domaine spectral visible / ultra-violet (UV). Nous décrivons les sources d'excitation laser, la détection par une caméra à balayage de fente (*Streak Camera*) et le système de cryogénie.

Nous présenterons ensuite les expériences de spectroscopie de réflectivité utilisées pour caractériser les transitions excitoniques. Pour finir, nous décrirons brièvement le principe des expériences de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité différentielle qui ont été mises en oeuvre à Strasbourg dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de P. Gilliot à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

2.1 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

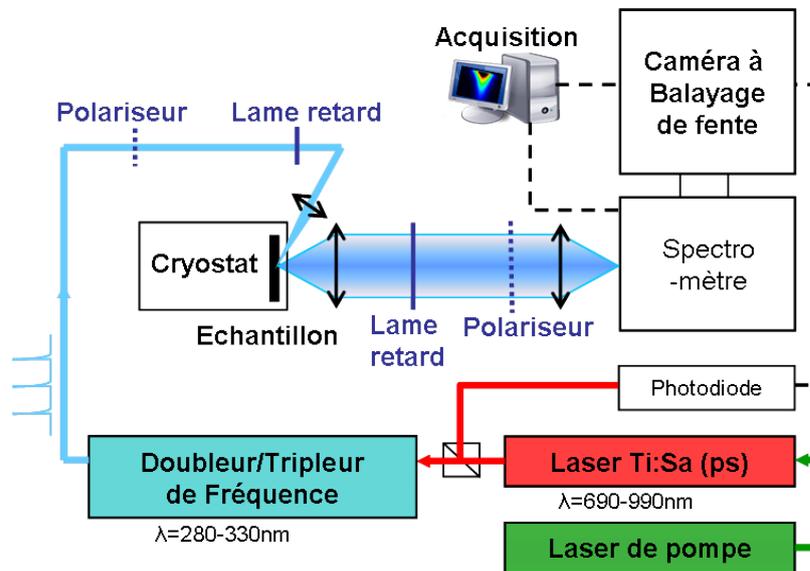


FIG. 2.1 – Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence résolue en temps

Le principe du dispositif expérimental est illustré par la figure 2.1. Une impulsion laser dont la polarisation optique peut être ajustée vient exciter l'échantillon à analyser. Le cône de photoluminescence émis par l'échantillon est collimaté, permettant l'analyse de la polarisation du signal. Le signal de luminescence est ensuite focalisé sur les fentes d'entrée d'un spectromètre avant d'être détecté par une caméra à balayage de fente. Les différentes parties de la chaîne de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps sont décrites ci-dessous.

2.1.1 Les sources lasers d'excitation

2.1.1.1 Le laser de pompe

Nous avons utilisé comme laser de pompe continu soit un laser à gaz Argon (puissance : 12W, longueur d'onde 514 nm et 529 nm) soit un laser "solide" pompé par diodes laser (puissance : 10W, longueur d'onde 532 nm). Ce dernier est un laser VERDI V-10 commercialisé par la société Coherent. Le milieu amplificateur est un cristal de $Nd:YVO_4$ (Yttrium Orthovanadate dopé Néodyme) qui possède une absorption autour de 809 nm et une bande d'émission autour de 1064 nm. Le cristal est pompé par deux diodes laser et est placé dans une cavité en anneau monomode. La longueur d'onde de 532 nm est atteinte par doublage de la fréquence fondamentale (1064 nm) par un cristal de LBO placé dans la cavité. Ce laser est très stable grâce aux diverses boucles d'asservissement en température et en puissance délivrée.

2.1.1.2 L'oscillateur Ti :Sa

La source d'excitation principale de la chaîne de mesure est l'oscillateur Titane-Saphir impulsionnel. Le milieu amplificateur de ce laser est un cristal de saphir dopé avec des ions de titane ($Al_2O_3 :Ti$). Il est pompé optiquement par le laser continu à forte puissance présenté ci-dessus.

Ce laser Ti :Sa peut fonctionner dans deux régimes : (i) le régime *femtoseconde* générant des impulsions de largeur temporelle ~ 100 fs et (ii) le régime *picoseconde* avec des impulsions d'une durée de ~ 1.5 ps. Nous utiliserons uniquement le régime picoseconde qui correspond au meilleur compromis entre la largeur spectrale des impulsions (~ 1.2 meV) et une résolution temporelle suffisante.

Le régime à modes bloqués (*mode-locking*) utilise l'automodulation de phase et l'effet Kerr optique dans le cristal [48]. Les modes longitudinaux optiques de la cavité laser sont synchronisés par effet Kerr optique sur le cristal. Grâce à la variation non linéaire de l'indice optique avec l'intensité du faisceau gaussien, le cristal se comporte comme une lentille convergente. Lorsque les modes ne présentent pas la bonne relation de phase, les pertes dans la cavité sont plus importantes. Il en résulte un blocage des modes du laser et le fonctionnement impulsionnel est donc favorisé. La longueur totale de la cavité laser fait environ 3 mètres et produit des impulsions avec un taux de répétition de 80 MHz. Cependant, le verrouillage de modes par lentille Kerr nécessite la présence d'un modulateur acousto-optique pour initialiser le régime temporel. Notons, enfin, qu'une compensation de la dispersion de la vitesse de groupe est indispensable. Elle est réalisée grâce à un interféromètre de Gires-Tournois [49].

L'avantage d'un tel oscillateur est son accordabilité en longueur d'onde, assurée par la présence d'un filtre interférentiel de Lyot. Les principales caractéristiques du laser en régime picoseconde sont données dans le Tableau 2.1 ci-dessous.

Fréquence de répétition	Domaine spectral	Puissance moyenne	Energie par impulsion	Durée de l'impulsion	Largeur spectrale de l'impulsion
80MHz	680 – 990 nm	0.4 – 2 W	5 – 25 nJ	1.2 – 1.8 ps	≈ 1.2 meV

TAB. 2.1 – Caractéristiques de l'oscillateur Ti :Sa en régime picoseconde

2.1.1.3 Le doubleur-tripleur de fréquence

L'excitation des transitions optiques inter-bandes dans les semiconducteurs à grande énergie de bande interdite de type ZnO et GaN requiert l'utilisation de sources d'excitation dont la longueur d'onde se trouve dans l'UV proche, c'est-à-dire entre 280 nm et 380 nm.

De plus, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1, l'accordabilité en longueur d'onde de ces sources est un point clé pour nos expériences de pompage optique orienté.

C'est pourquoi nous avons utilisé les propriétés des cristaux de LBO et de BBO dont les susceptibilités non linéaires du second ordre $\chi^{(2)}$ importantes permettent de doubler ou tripler la fréquence du faisceau issu du laser Ti :Sa. Ainsi, nous pouvons obtenir des impulsions laser dont la longueur d'onde est accordable dans les gammes détaillées dans le Tableau 2.2. Notre dispositif de doublage/triplage de fréquence est le système commercial GWU-FHG Flexible Harmonic Generator de la société Spectra Physics dont le fonctionnement est schématisé sur la Figure 2.2(a). Nous noterons l'absence de longueurs d'onde disponibles entre 310 et 340 nm et entre 470 nm et 680 nm avec une telle chaîne laser.

	Gamme de longueur d'onde	Puissance	Durée de l'impulsion
Ti-Sa	680-930 nm	0.4-2 W	1.5 ps
Doubleur	340-470 nm	40-200 mW	<2 ps
Tripleur	260-310 nm	0.2-10 mW	<2 ps

TAB. 2.2 – Caractéristiques du dispositif de doublage/triplage de fréquence.

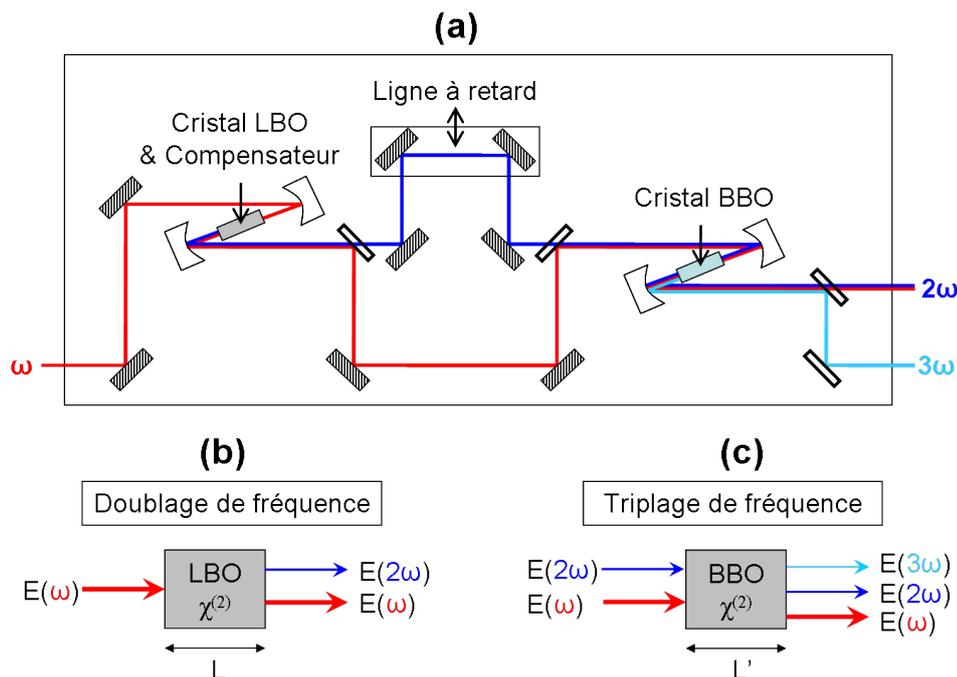


FIG. 2.2 – (a) Représentation schématique du dispositif de doublage/triplage de fréquence ; (b) Schéma de principe du doublage de fréquence dans un cristal de LBO de longueur L (c) Schéma de principe du triplage de fréquence dans un cristal de BBO

Le doublage de fréquence Le principe du doublage de fréquence est schématisé sur la Figure 2.2(b). Il tire parti de l'existence d'une susceptibilité non linéaire du second ordre

$\chi^{(2)}$ dans un cristal non linéaire de longueur L , ici un cristal de triborate de lithium (LBO). Cette composante d'ordre 2 donne lieu à la génération d'harmoniques de la fréquence de pompe ω , notamment la composante de Fourier à la fréquence 2ω . Ce processus de génération de seconde harmonique peut aussi être vu comme dû à "l'absorption" de deux photons de fréquence ω de l'onde pompe, et à la "création" d'un photon de fréquence double 2ω .

Toutefois, des conditions d'accord de phase doivent être respectées. Dans le cas du doublage de fréquence, en plus de la condition de conservation d'énergie, la condition de la conservation du vecteur d'onde doit se traduire par :

$$\vec{k}_{2\omega} = 2\vec{k}_{\omega} \quad (2.1)$$

Or, $k_{\omega} = n(\omega)\omega/c$ et $k_{2\omega} = n(2\omega)2\omega/c$. La condition 2.1 s'écrit donc :

$$n(2\omega) = n(\omega) \quad (2.2)$$

Le cristal de LBO étant biréfringent, il faut s'arranger pour rendre égaux l'indice ordinaire n_o à la fréquence ω et l'indice extraordinaire n_e à la fréquence 2ω . Comme ce dernier indice dépend de l'angle d'incidence de la lumière, il suffit de tourner le cristal par rapport au faisceau incident pour remplir la condition d'accord de phase, et ainsi obtenir l'efficacité de doublage maximale. Cette condition dépend également de manière critique de la longueur L du cristal.

Le triplage de fréquence Dans le cas du triplage de fréquence, la longueur d'onde fondamentale est mélangée à la seconde harmonique pour donner lieu à une onde à la fréquence 3ω . Le cristal utilisé est un cristal de borate de baryum- β (BBO). Pour obtenir le signal de troisième harmonique, en plus de vérifier les conditions d'accord de phase ($\vec{k}_{3\omega} = \vec{k}_{\omega} + \vec{k}_{2\omega}$) en tournant le cristal par rapport aux faisceaux incidents, ces derniers doivent aussi être superposés spatialement et temporellement. Comme le montre la Figure 2.2(a), une ligne à retard permet d'ajuster l'instant d'arrivée de l'impulsion laser 2ω en même temps que l'impulsion ω , ce qui génère alors la conversion : $\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$.

2.1.2 Détection par caméra à balayage de fente

2.1.2.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente est représenté sur la Figure 2.3(a). Le signal de photoluminescence en sortie du spectromètre est focalisé, par l'intermédiaire de lentilles, sur une photocathode S20 dont la réponse spectrale est donnée Figure 2.3(b). Cette dernière génère, proportionnellement à l'intensité lumineuse, un flux de photo-électrons. Celui-ci va être accéléré dans un tube sous vide par une électrode

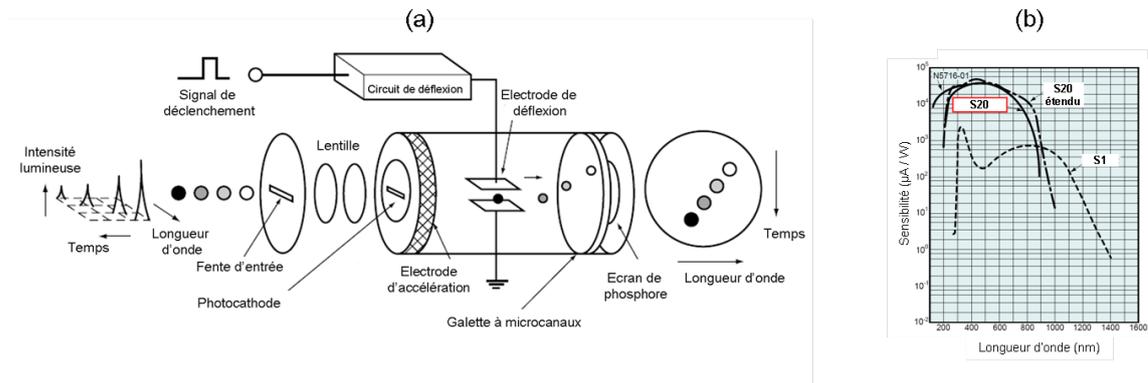


FIG. 2.3 – (a) Principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente (b) Réponse spectrale de la photocathode S20 [50]

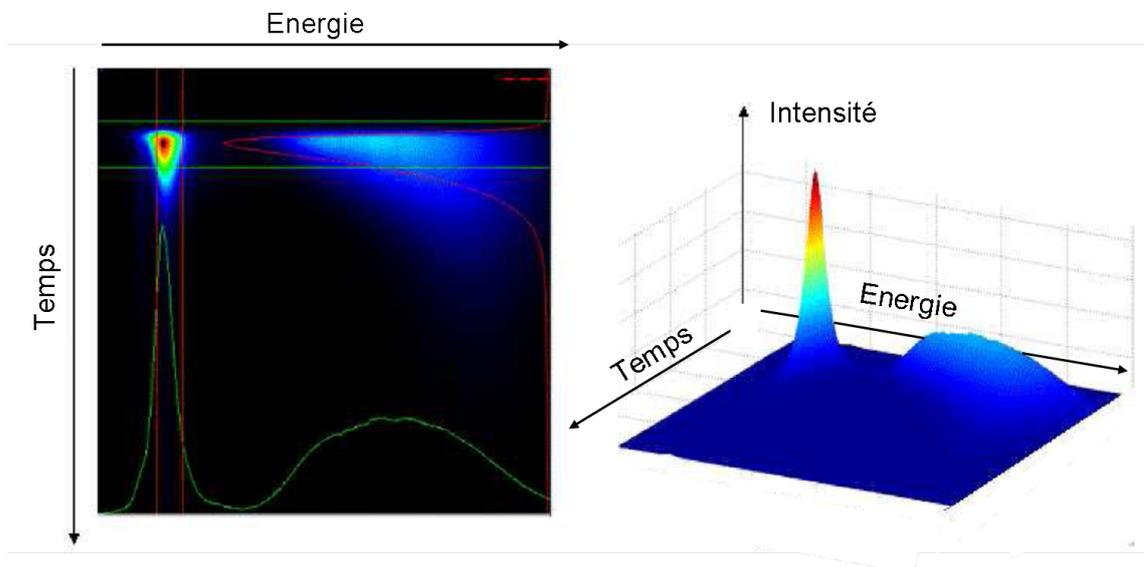


FIG. 2.4 – Exemple d'une image obtenue par la caméra à balayage de fente (plage temporelle 2263 ps, largeur spectrale 188 nm).

accélératrice jusqu'à la collection par une galette à micro-canaux (MCP). En même temps, le flux d'électrons va être dévié périodiquement suivant l'axe vertical à la même fréquence que celle du laser. La galette de micro-canaux amplifie les électrons qui irradient un écran de phosphore. Une caméra CCD placée derrière l'écran collecte donc le signal intégré.

Nous obtenons donc, au final, une image en trois dimensions (voir Fig. 2.4) : la dispersion en énergie/longueur d'onde est donnée selon l'axe des abscisses, la dépendance en fonction du temps est donnée selon l'axe des ordonnées et l'intensité lumineuse, proportionnelle au nombre de coups enregistrés sur la caméra CCD, est représentée par un code de couleurs.

2.1.2.2 Résolution spectrale et temporelle

L'utilisation d'une caméra à balayage de fente permet l'analyse de l'évolution temporelle du signal pour chacune de ces composantes spectrales.

La résolution spectrale est dictée par le spectromètre placé avant la caméra à balayage de fente. Nous avons d'abord utilisé un spectromètre Jobin-Yvon Triax 320 que nous avons ensuite changé par un spectromètre Horiba iHR320. Chacun de ces spectromètres est équipé d'une tourelle de trois réseaux dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.3.

Spectromètre	Réseaux (traits/mm)	Blaze (nm)	Fenêtre spectrale (nm)	Dispersion (nm/mm)	Résolution (nm)
Triax	100	450	140	28.2	0.7
	300	250	46	9.4	0.3
	600	300	23	4.70	0.1
iHR	100	450	170	28.2	0.7
	600	300	28	4.70	0.12
	1200	330	14	2.35	0.06

TAB. 2.3 – Caractéristiques des réseaux des spectromètres Jobin-Yvon Triax 320 et iHR320. Les valeurs de résolution spectrale sont données pour des largeurs de fente de 200 μm en entrée du spectromètre et de 80 μm en sortie.

La résolution temporelle intrinsèque de la caméra à balayage de fente est de ~ 2 ps (mesurée effectuée sans spectromètre). Cependant, la résolution temporelle effective est liée à la dispersion en longueur d'onde à la sortie du spectromètre. Plus la dispersion est grande, plus la différence de chemin optique par rapport à l'axe vertical du réseau est importante. Ceci génère alors une dispersion temporelle, dont on peut s'affranchir en insérant une fente verticale à l'intérieur du spectromètre.

La caméra à balayage de fente possède également quatre plages temporelles (voir Tableau 2.4). Plus la plage temporelle est importante, moins la résolution temporelle effective sera bonne.

Echelle	Plage temporelle (ps)	Résolution (ps) (réseau 100 traits)
1	157	5
2	809	8
3	1542	12
4	2263	17

TAB. 2.4 – Plages temporelles de la camera à balayage de fente.

2.1.3 Résolution en polarisation

Dans les expériences de pompage optique orienté, l'analyse des composantes polarisées de la luminescence permet l'étude de la dynamique de spin des porteurs photogénérés. La réalisation de telles expériences suppose en premier lieu de pouvoir faire varier à volonté le degré de polarisation de l'excitation (linéaire, elliptique, circulaire). Nous utilisons pour cela un compensateur de Soleil-Babinet. Au préalable, le faisceau issu du doubleur/tripleur de fréquence traverse un cube de Glan-Taylor qui permet de séparer les composantes à 2ω et 3ω , orthogonalement polarisées.

L'analyse sélective des composantes polarisées du signal de photoluminescence se fait au moyen de lames biréfringentes et d'un polariseur de Glan-Taylor placés sur l'axe de détection. Ces lames retard sont choisies demi-onde ($\lambda/2$) ou quart-onde ($\lambda/4$) en fonction de l'analyse des composantes de polarisation linéaire ou circulaire, respectivement, que l'on veut réaliser. L'orientation judicieuse des axes de ces lames permet de convertir la composante de la photoluminescence à analyser en lumière de polarisation linéaire, focalisée ensuite sur la fente d'entrée du spectromètre, puis détectée par la caméra à balayage de fente.

Les taux de polarisation circulaire et linéaire de la luminescence sont respectivement définis par :

$$P_{circ} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad \text{et} \quad P_{lin} = \frac{I^X - I^Y}{I^X + I^Y},$$

où I^+ , I^- sont les composantes co- et contra-polarisées avec l'excitation laser polarisée circulairement σ^+ , et où I^X et I^Y sont les composantes co- et contra-polarisées avec l'excitation laser polarisée linéairement σ^X .

2.1.4 Cryogénie et champs magnétiques

2.1.4.1 Cryogénie

Sauf mention contraire, toutes les expériences présentées dans ce mémoire ont été effectuées à très basse température. Nous pouvons utiliser au laboratoire deux techniques de refroidissement selon le type d'expériences envisagées.

Dans la plupart des expériences de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps présentées dans ce mémoire, l'échantillon est placé sur un doigt froid couplé à un cryogénérateur à hélium à circuit fermé. La température minimale au niveau de l'échantillon n'est alors que de 15 - 20 K mais la mise en oeuvre des expériences est rapide et simplifiée. De plus, il est possible d'obtenir des températures ajustables sur une plage de température entre 15 K et 300 K.

Pour atteindre des températures en-dessous de 15 K et pour pouvoir utiliser les bobines supraconductrices présentées ci-dessous, nous avons aussi utilisé un cryostat à hélium liquide. Un tel cryostat est constitué d'un premier vase rempli d'azote liquide à 77 K, contenant un deuxième vase, séparés l'un de l'autre par un vide secondaire. Le vase interne contient de l'hélium liquide dans lequel baigne l'échantillon et la bobine supraconductrice. En pompant sur l'hélium (quelques milli-Torr), l'hélium liquide passe alors en phase super-fluide et sa température atteint $T=1.7$ K.

2.1.4.2 Champs magnétiques

Certaines expériences présentées dans ce manuscrit nécessitent l'utilisation de champs magnétiques, qui sont fournis selon deux méthodes en fonction de l'intensité de champ magnétique nécessaire.

Des petits aimants permanents en NdFeB de 2cm de diamètre nous permettent d'appliquer un champ magnétique d'environ 0.4 T (configuration Faraday) et 0.75 T (configuration Voigt) au niveau de l'échantillon collé sur le doigt froid du cryogénérateur.

Dans les expériences à 1.7 K, nous avons à disposition deux bobines constituées d'un alliage supraconducteur de type I à base de cuivre. La première permet d'appliquer un champ magnétique en configuration Voigt (champ perpendiculaire à l'axe du faisceau d'excitation) jusqu'à 3.7 T. La deuxième bobine permet d'appliquer un champ en configuration Faraday (champ parallèle à l'axe du faisceau d'excitation) jusqu'à 4 T. Les bobines sont parcourues par un courant d'alimentation d'intensité jusqu'à 100 A.

2.2 Spectroscopie optique de réflectivité

La spectroscopie de réflectivité sonde les propriétés optiques linéaires d'un semiconducteur en révélant "optiquement" la densité d'états électroniques du semiconducteur au niveau de l'énergie de bande interdite. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de photoluminescence car elle révèle la position énergétique des transitions optiques intrinsèques du semiconducteur tandis que la PL révèle plutôt la présence d'états localisés, de faible densité d'états, à des énergies plus faibles que les transitions bande à bande.

2.2.1 Principe de la réflectivité optique

Fonction diélectrique d'un semiconducteur La réflectivité révèle les modifications de la fonction diélectrique d'un semiconducteur en réponse à une excitation par un champ optique de fréquence ω [24]. La fonction diélectrique d'un semiconducteur peut être décrite comme résultante d'un ensemble d'oscillateurs avec chacun une fréquence de résonance propre $\omega_{0,k}$. Ainsi, dans un modèle simple, un exciton pourra être modélisé comme un oscillateur harmonique en oscillation forcée de fréquence $\omega_{0,ex}$. Lorsque le semiconducteur

est excité par le champ électrique de la lumière, la fonction diélectrique présente alors des singularités à chaque fois que le champ entre en résonance avec les différents oscillateurs du semiconducteur.

La fonction diélectrique du milieu s'écrit alors :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_k \frac{f_k}{\omega_{0,k}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k} \quad (2.3)$$

où ω est la fréquence angulaire du champ incident, ω_0 la fréquence propre de chacun des oscillateurs, f la force de couplage entre les oscillateurs et le champ électromagnétique et γ le terme d'amortissement.

Dans la suite, nous nous intéresserons qu'aux résonances induites par les excitons. L'expression 2.3 va donc pouvoir se simplifier en considérant qu'au voisinage de la résonance $\omega_{0,ex}$, les contributions des résonances plus basses ($\omega_{0,k} \ll \omega_{0,ex}$) peuvent être négligées et les résonances plus hautes ($\omega_{0,k} \gg \omega_{0,ex}$) peuvent être approximées comme une contribution constante ϵ_b . Dans ces conditions l'expression simplifiée s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + \frac{f_{ex}}{\omega_{0,ex}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{ex}} \quad (2.4)$$

L'équation 2.4 peut être séparée en parties réelle et imaginaire telles que :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r + i\epsilon_i = \epsilon_b + \frac{f_{ex}(\omega_{0,ex}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0,ex}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_{ex}^2} + i \frac{f_{ex}\omega\gamma_{ex}}{(\omega_{0,ex}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_{ex}^2} \quad (2.5)$$

Définition de la réflectivité optique La réflectivité se définit comme le rapport des intensités de la lumière réfléchie et de la lumière incidente. D'après les formules de Fresnel, dans le cas où la lumière se propage en incidence normale par rapport au plan de l'échantillon, la réflectivité $R(\omega)$ s'écrit :

$$R(\omega) = \frac{I_r}{I_i} = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + \kappa(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + \kappa(\omega)^2} \quad (2.6)$$

où $n(\omega)$ et $\kappa(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe de réfraction $\tilde{n}(\omega)$. Celui-ci est relié à la fonction diélectrique par la relation :

$$\tilde{n}(\omega) = (\epsilon(\omega))^{1/2}$$

D'où, d'après 2.5 :

$$\begin{cases} n(\omega) = \left(1/2[\epsilon_r(\omega) + (\epsilon_r^2(\omega) + \epsilon_i^2(\omega))^{1/2}]\right)^{1/2} \\ \kappa(\omega) = \left(1/2[-\epsilon_r(\omega) + (\epsilon_r^2(\omega) + \epsilon_i^2(\omega))^{1/2}]\right)^{1/2} \end{cases} \quad (2.7)$$

Les spectres de réflectivité présenteront donc des structures fines dues aux singularités de la fonction diélectrique aux énergies des transitions excitoniques du semiconducteur.

Nous pourrions modéliser ces spectres à l'aide des équations 2.6 et 2.7, desquelles nous pourrions extraire avec précision la position en énergie des excitons, leurs forces d'oscillateur et leurs termes d'amortissement.

2.2.2 Montage expérimental

Les spectres de réflectivité sont enregistrés à basse température. L'excitation est réalisée à l'aide d'une lampe blanche à filament halogène-tungstène, focalisée sur l'échantillon avec un angle proche de l'incidence normale. La réflexion de ce signal est ensuite colimatée, dispersée dans le spectromètre et enregistrée par la caméra à balayage de fente dont le balayage temporel n'est pas déclenché.

2.3 Spectroscopie pompe-sonde en réflectivité différentielle

Pour résoudre l'évolution temporelle de phénomènes de relaxation de spin ultra-rapides (quelques picosecondes ou moins), notre dispositif expérimental de photoluminescence résolue en temps présenté au paragraphe 2.1 n'est pas adapté. Le principal inconvénient est la limitation de la résolution temporelle de la caméra à balayage de fente à 5-8 ps.

C'est pourquoi, nous avons utilisé le dispositif de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité différentielle présent dans l'équipe de P. Gilliot et M. Gallart à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Ces expériences mettent en jeu des processus d'optique non-linéaire que nous allons présenter ci-dessous, avec une résolution temporelle de quelques dizaines de femtosecondes.

2.3.1 Principe de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité

Les expériences de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité différentielle nécessitent deux impulsions laser : la première, dite impulsion "pompe", excite l'échantillon en promouvant un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La seconde impulsion, dite impulsion "sonde", est réfléchiée sur l'échantillon, sondant en réflectivité les changements des propriétés optiques de l'échantillon induits par la pompe. Le retard entre les impulsions sonde et pompe peut être ajusté au moyen d'une ligne à retard optique. Ainsi, le spectre de réflectivité de la sonde, détecté à différents retards pompe-sonde, permet de résoudre à la fois temporellement et spectralement la relaxation du système.

Dans le cas d'expériences de pompage optique orienté, l'idée est d'utiliser, comme en spectroscopie de photoluminescence, les règles de sélection optique présentées dans le Chapitre 1. Une impulsion pompe polarisée circulairement σ^+ crée une population excitonique de moment cinétique $|+1\rangle$. Cette population va relaxer au cours du temps soit en retournant au niveau fondamental $|0\rangle$ par recombinaison radiative soit en relaxant son spin, en

peuplant par exemple l'état $|-1\rangle$. L'existence d'une population de moment cinétique $|+1\rangle$ ou $|-1\rangle$ modifie par conséquent la réflectivité d'une impulsion sonde polarisée σ^+ ou σ^- , respectivement. Cela entraîne alors une différence de signal de réflectivité pour les deux polarisations de la sonde, proportionnelle à la différence de population sur les états $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ [51].

Le spectre de réflectivité différentielle est calculé de la manière suivante :

$$\frac{\Delta R}{R}(t) = \frac{R_{avec\ pompe}(t) - R_{sans\ pompe}}{R_{sans\ pompe}} \quad (2.8)$$

Pour chaque retard pompe-sonde, le spectre de réflectivité du faisceau sonde est enregistré en présence et en absence du faisceau de pompe. Le signal $\frac{\Delta R}{R}$ résultant, dans les configurations de polarisation $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$ (polarisations de la pompe et de la sonde, resp.) est ainsi proportionnel à la population sur les états $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$.

2.3.2 Montage expérimental

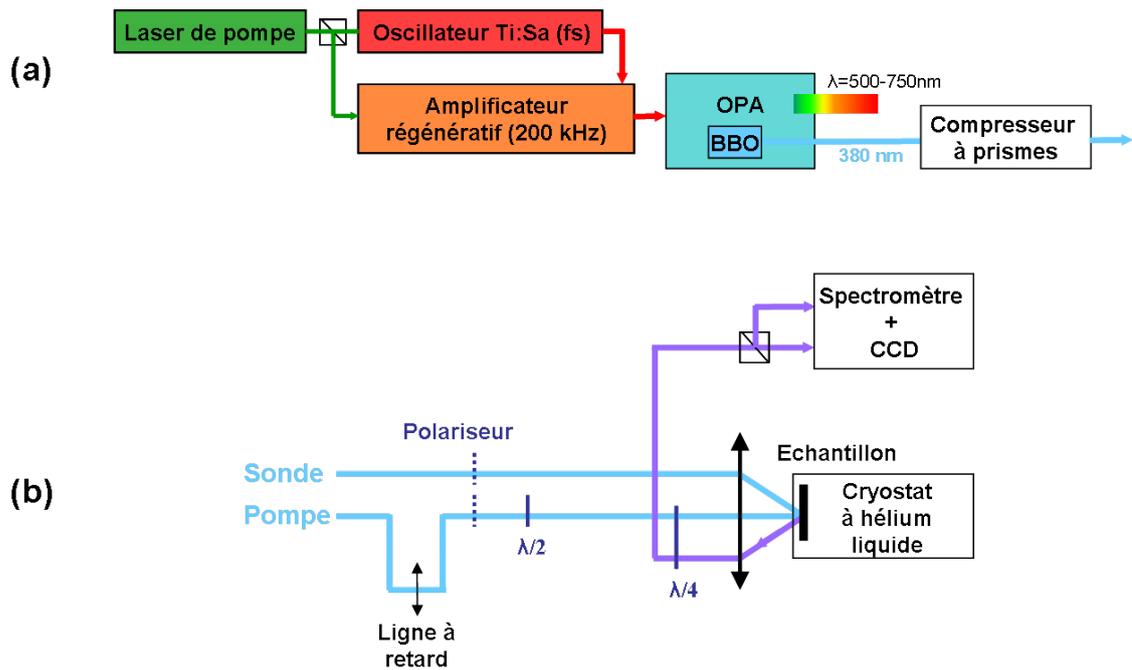


FIG. 2.5 – (a) Chaîne laser et (b) schéma de principe du montage de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité.

La chaîne laser d'excitation dans ce type d'expériences pompe-sonde est présentée sur la Figure 2.5(a). Elle est constituée de trois étages : un oscillateur Ti :Sa femtoseconde (pompé par un laser continu forte puissance), un amplificateur régénératif qui accroît l'énergie des impulsions de quelques nanojoules à plusieurs microjoules et un amplificateur paramétrique

optique (OPA) qui permet de générer des impulsions accordables en longueur d'onde par des processus d'optique non-linéaire.

L'OPA tire parti de plusieurs processus d'optique non linéaire tels que la génération d'un continuum de lumière blanche et la conversion paramétrique pour donner accès à des impulsions de longueur d'onde ajustable dans la gamme 500 - 750 nm. Un minimum de puissance incidente est requise pour ces processus et la puissance disponible à la sortie du Ti :Sa ne suffit pas. C'est tout l'intérêt de l'utilisation d'un amplificateur régénératif. Cet amplificateur contient un cristal de Ti :Sa en mode Q-switch. Ce dernier emmagasine l'énergie venant du laser de pompe jusqu'à saturation. Une impulsion venue du laser Ti :Sa est alors injectée, qui s'amplifie au cours de différents aller-retour dans la cavité avant d'être envoyée vers l'OPA. Les impulsions résultantes possèdent ainsi une puissance crête de trois ordres de grandeur supérieure à celle des impulsions incidentes, avec une fréquence de répétition réduite à 200 kHz.

Dans le cas des expériences réalisées sur une couche épitaxiée de GaN cubique, la longueur d'onde d'excitation requise était directement accessible à partir de la longueur d'onde doublée en fréquence issue de l'oscillateur Ti-Sa. Nous n'avons donc utilisé que le cristal de BBO de l'OPA. Ensuite, les impulsions ont été envoyées dans un compresseur à prismes qui permet de compenser la dispersion de vitesse de groupe des différentes composantes spectrales. Les impulsions ainsi recomprimées temporellement, présentent une largeur temporelle de ~ 200 fs.

Le faisceau d'impulsions est ensuite scindé en deux voies : (i) les impulsions pompe parcourent une ligne à retard optique à translation micrométrique, puis sont polarisées circulairement σ^+ au moyen d'une lame quart-onde et sont ensuite focalisées sur l'échantillon, (ii) les impulsions sonde sont polarisées linéairement et focalisées suivant le même chemin optique pour se superposer spatialement avec la pompe au niveau de l'échantillon. L'impulsion sonde est polarisée linéairement pour sonder simultanément les deux composantes de polarisation circulaire. La réflexion du faisceau sonde est ensuite collimatée et passe par la lame quart-onde. Ainsi, les deux composantes circulaires de la sonde sont converties en deux composantes linéaires, qui sont ensuite séparées l'une de l'autre par un cube polariseur. Les deux faisceaux sont dirigés à différentes hauteurs de la fente d'entrée du spectromètre et détectés comme deux spectres par la caméra CCD. Un schéma du montage expérimental est donné sur la Figure 2.5(b).

Chapitre 3

Dynamique de spin dans ZnO massif

Contents

3.1	Généralités sur ZnO	48
3.1.1	Pourquoi ZnO	48
3.1.2	Etat de l'art	49
3.2	Echantillons étudiés	52
3.2.1	Structures et conditons de croissance	52
3.2.2	Caractérisation optique des échantillons de ZnO ; identification des raies	53
3.3	Dynamique de spin de l'exciton libre	60
3.3.1	Résultats expérimentaux	60
3.3.2	Interprétation de la relaxation rapide du spin de l'exciton	62
3.4	Pompage optique orienté de l'exciton piégé : Polarisation de spin du trou localisé	63
3.4.1	Structure électronique d'un exciton piégé sur un donneur	63
3.4.2	Polarisation de spin du trou localisé	64
3.4.3	Influence de l'énergie d'excitation sur la polarisation de spin du trou localisé	65
3.5	Effet de la température sur la dynamique de polarisation	68
3.5.1	Résultats expérimentaux	69
3.5.2	Modèle prenant en compte la dissociation des excitons piégés	70
3.6	Cohérence de spin du trou localisé sous champ magnétique transverse 74	
3.6.1	Résultats expérimentaux	76
3.6.2	Discussions	78
3.6.3	Modélisation des battements de spin de trou sous champ magnétique transverse	79
3.7	Conclusions et perspectives	82

Ce chapitre présente l'étude de la dynamique de spin des porteurs dans des couches massives de ZnO.

Avec l'essor récent des composants opto-électroniques émetteurs de lumière dans le bleu-UV, les structures semiconductrices à base de ZnO ont reçu une attention particulière, dans la mesure où ZnO présente une grande énergie de bande interdite et la plus forte énergie de liaison de l'exciton de tous les semiconducteurs susceptibles d'être exploités à l'heure actuelle par l'industrie. Par ailleurs, la faible valeur de l'interaction spin-orbite (9-16 meV contre 340 meV dans GaAs) a suscité un important effort de recherche en vue d'applications dans le domaine de l'électronique de spin.

Pourtant, les propriétés de spin des porteurs dans ZnO non intentionnellement dopé sont peu connues et documentées. C'est dans ce cadre que viennent s'inscrire nos expériences. Nous aborderons plus en détails dans la première partie de ce chapitre les aspects généraux qui motivent l'étude de la dynamique de spin dans des structures à base de ZnO. Nous ferons une revue des principaux résultats, peu nombreux, déjà publiés dans ce domaine.

Nous verrons comment, par l'analyse de la polarisation circulaire de l'émission de défauts peu profonds, nous avons pu mesurer directement le temps de relaxation de spin du trou localisé sur ces défauts. L'étude de l'influence de la température sur la dynamique de polarisation circulaire de l'émission nous permettra également de mettre en évidence la relaxation rapide du spin de l'exciton libre. Pour finir, nous présenterons les résultats d'expériences réalisées en présence d'un champ magnétique appliqué dans le plan des échantillons, qui nous permettent de mesurer le temps de cohérence du spin du trou localisé dans ZnO.

3.1 Généralités sur ZnO

3.1.1 Pourquoi ZnO

Comme la plupart des filières de semiconducteurs à large énergie de bande interdite, l'oxyde de zinc (ZnO) a d'abord été étudié dans les années 1970 avant d'être délaissé par la microélectronique. Toutefois, depuis une dizaine d'années, un important effort de recherche a été relancé sur l'étude de ZnO et de ses alliages en raison de leurs propriétés fondamentales attractives. Ce sont surtout des progrès techniques en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces qui ont pu susciter ce regain d'intérêt.

ZnO possède d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines. D'ailleurs, son faible coût et sa disponibilité à la surface de la Terre y contribuent. On retrouve ainsi du ZnO sous diverses formes, du matériau massif aux nanostructures, et pour diverses applications, comme contacts électriques transparents pour les applications en photovoltaïque, dans des produits de cosmétique, pour l'électronique de puissance.

Dans le domaine de l'optoélectronique, l'oxyde de zinc se présente comme un excellent émetteur de lumière dans le bleu/ultra-violet (UV), notamment grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite (3,37 eV à température ambiante). La réalisation de diodes électroluminescentes à base de ZnO émettant dans l'UV a déjà été démontrée [52, 53]. La grande énergie de liaison de l'exciton dans ZnO (~ 60 meV), comparé à GaN (26 meV) ou GaAs (4 meV), permet d'envisager des composants optoélectroniques à base d'excitons robustes à température ambiante. Cela suscite un intérêt autant sur le plan des applications pour la réalisation de sources lasers miniaturisées et à bas seuil que sur le plan fondamental pour l'étude du couplage entre le champ électromagnétique et les excitations électroniques [54, 55].

Pourtant, avant d'envisager un plus grand développement, plusieurs défis restent à surmonter, notamment celui lié au dopage p . Plusieurs méthodes basées sur l'incorporation de lithium (Li), sodium (Na), potassium (K) sur des sites substitutionnels des atomes de zinc (Zn) ou d'azote (N), phosphore (P), arsenic (As) en substitutionnels des atomes d'oxygène (O) ont été développées et ont conduit au dopage p de couches épitaxiées de ZnO [12, 56]. Cependant, la stabilité au cours du temps et la conductibilité électrique d'un tel dopage p restent des problèmes majeurs.

Par ailleurs, les semiconducteurs II-VI à base d'oxyde ont reçu une attention particulière pour des applications potentielles dans le domaine de l'électronique de spin. Un important

effort de recherche a été dédié à l'étude de ZnO comme semiconducteur ferromagnétique ou magnétique dilué (DMS). En effet, il a été prédit que l'introduction d'éléments magnétiques tels que Co, Mn, Fe dans une matrice de ZnO pourrait conduire à l'existence d'une phase ferromagnétique à température de Curie supérieure à 300 K [57], via le couplage des spins des porteurs libres avec les spins des ions magnétiques. Aujourd'hui, cette théorie est discutée et plusieurs problèmes restent en suspens sur l'origine du ferromagnétisme observé à température ambiante ([12, 20] et les références incluses).

Avant d'étudier la dynamique de spin dans ZnO dopé avec un élément magnétique, il est essentiel de connaître au préalable les propriétés de spin des porteurs dans ZnO non intentionnellement dopé. Or, peu de résultats sont disponibles dans ce domaine pourtant prometteur. C'est dans ce cadre que viennent s'inscrire nos expériences.

3.1.2 Etat de l'art

Les propriétés optiques de ZnO ont été étudiées depuis plus de quarante ans [17, 58, 59, 60]. Pourtant, la connaissance approfondie des propriétés électroniques de ZnO reste limitée : ce n'est par exemple que récemment qu'un consensus sur l'ordre des bandes de valence en fonction de leur symétrie a été trouvé, après un long débat [20]. De même, si les perspectives de ZnO pour l'électronique de spin sont grandes, peu de travaux sur le calcul ou la mesure de la dynamique de spin dans ZnO ou dans ses hétérostructures associées ont été publiés à ce jour.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.3 du Chapitre 1, les mécanismes de relaxation de spin de type Elliot-Yafet ou Dyakonov-Perel sont associés à l'effet de l'interaction spin-orbite sur les états d'énergie de la bande de conduction. Or, le couplage spin-orbite est faible dans ZnO ($\Delta_{SO}^{ZnO} \sim 9-16$ meV [18, 14]) comparé à celui dans GaAs ($\Delta_{SO}^{GaAs} \sim 340$ meV [27]). Cela devrait conduire à des temps de relaxation de spin de l'électron plus longs que dans les structures semiconductrices à base de GaAs, dont les propriétés de spin ont été mesurées depuis plus de quarante ans [1].

Le temps de cohérence du spin de l'électron a été mesuré expérimentalement pour la première fois par Ghosh *et al.* dans des couches épitaxiées de ZnO dopées n [61]. La technique expérimentale utilisée, de type pompe-sonde, se base sur la mesure résolue en temps de la rotation de la polarisation linéaire du faisceau de sonde (effet Faraday), après l'excitation de l'échantillon par un faisceau de pompe polarisé circulairement, et en présence d'un champ magnétique transverse (configuration Voigt). La rotation de la polarisation linéaire est directement liée à la projection du spin des porteurs selon l'axe \vec{c} alors qu'ils précessent autour du champ magnétique. Trois des échantillons analysés sont intentionnel-

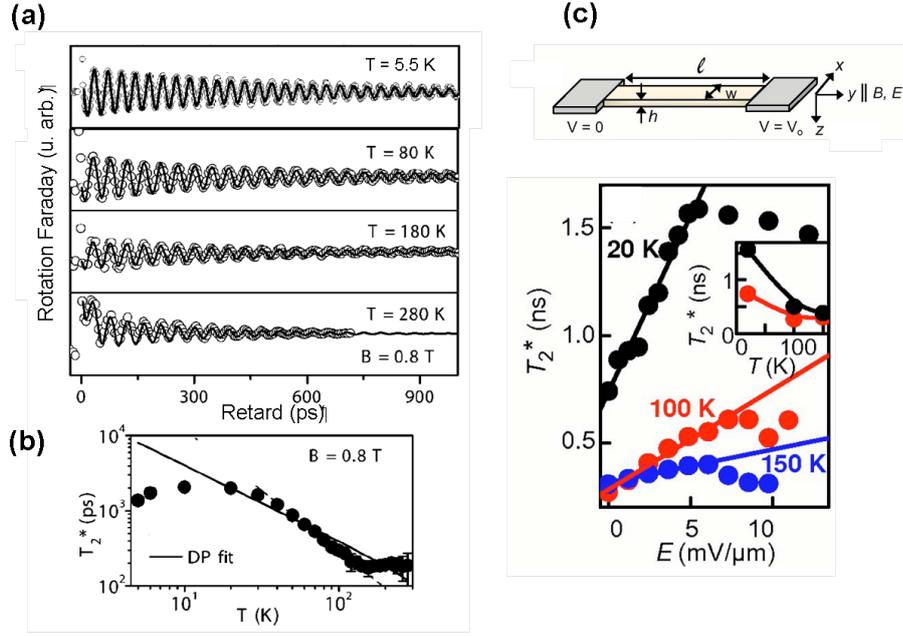


FIG. 3.1 – (a) Evolution temporelle du signal de rotation Faraday pour l'échantillon de ZnO dopé n ($n=1.92 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), entre $T=5.5 \text{ K}$ et $T=280 \text{ K}$; (b) Dépendance en température du temps de cohérence de spin de l'électron T_2^* . La courbe d'ajustement considérant la relaxation de spin via un mécanisme de type Dyakonov-Perel est en trait plein, d'après [61]; (c) Dépendance de T_2^* en fonction du champ électrique appliqué pour une température entre 20 K et 150 K , d'après [62].

lement dopés n , avec des concentrations entre $2.64 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $1.92 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ce qui permet d'écranter l'interaction électron-trou et donc de ne sonder que les états de spin des électrons libres. Ceci est confirmé par le fait que le facteur de Landé mesuré à partir de la fréquence des battements ω ($\omega = g_e \mu_B B / \hbar$) donne $g_e \sim 1.96$ correspondant au facteur de Landé de l'électron dans ZnO [63, 14]. La Figure 3.1(a) montre l'évolution temporelle du signal de rotation Faraday en fonction de la température pour l'échantillon le plus dopé. Le temps de cohérence, correspondant à l'enveloppe des oscillations, se situe autour de 2 ns à $T=5 \text{ K}$ et surtout persiste jusqu'à température ambiante où T_2^* est de l'ordre de ~ 190 ps. Les mêmes études ont aussi été réalisées sur un substrat de ZnO très faiblement dopé n . Un temps de cohérence de 20 ns est mesuré à basse température sur cet échantillon mais les résultats sont difficiles à interpréter puisque l'on ne peut plus alors négliger la présence d'excitons. Le signal pourrait alors être dû à un exciton piégé sur une impureté mais l'absence de résolution spectrale suffisante ne permet pas de conclure.

Les mêmes auteurs ont très récemment démontré, par la même technique expérimentale, la possibilité de contrôler le temps de cohérence de spin de l'électron T_2^* par l'application d'un champ électrique faible dans le plan de croissance de l'échantillon dopé n . La Figure 3.1(c) compare l'évolution temporelle du signal de rotation Faraday pour $E=0$ et $E=5 \text{ mV}/\mu\text{m}$. T_2^* est nettement rallongé (+100 %) à basse température et cet effet

reste mesurable jusqu'à 150 K (+25 %). Les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement compris mais cela démontre les perspectives intéressantes sur la manipulation du spin des porteurs dans ZnO.

Toutefois, un article récent de Chen *et al.* met en évidence les principaux obstacles à la détection optique de polarisation de spin dans des semiconducteurs à base de ZnO [64]. Les auteurs mentionnent tout d'abord la difficulté à créer une polarisation de spin par une excitation optique, du fait que la structure de bande est caractérisée par une faible interaction spin-orbite. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1 du Chap. 1, dans un semiconducteur de structure wurtzite, seules les bandes de valence A et B sont couplées à la lumière se propageant selon l'axe de croissance des échantillons (la contribution de la bande C est considérée ici négligeable). Les forces d'oscillateur des transitions optiques impliquant les bandes A et B sont similaires. Ainsi, ils n'ont pu mesurer de polarisation de la luminescence ni dans une couche de CdZnO ni dans une structure LED n -MgZnO / ZnO / p -AlGaIn étant donné que la largeur spectrale de leur impulsion laser ne permettait pas l'excitation sélective de la seule bande A.

Pour résoudre ce problème de sélectivité, les auteurs ont proposé d'appliquer un champ magnétique longitudinal, permettant la séparation en énergie des sous-états de spin de chaque bande. Les deux états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont initialement peuplés de façon équivalente par l'excitation linéaire σ^X . En analysant l'évolution temporelle de la polarisation circulaire de la luminescence totale, ils mesurent directement le temps de relaxation du système pour atteindre un équilibre thermodynamique entre les populations de l'état $|\uparrow\rangle$ et de l'état $|\downarrow\rangle$. Ainsi, ils mesurent une polarisation circulaire qui passe de 0 % à $B=0$ T à ~ 5 % à 6 T avec un temps de montée correspondant au temps de relaxation longitudinal T_1 de l'ordre de 50 ps pour les différentes structures analysées. Toutefois, ces mesures ne donnent qu'une estimation du temps de relaxation de spin d'un ensemble de porteurs, sans pouvoir discriminer la nature et les contributions de chacun des types de porteurs.

Pour finir, l'analyse de l'effet du confinement des porteurs sur leur dynamique de spin reste très limitée dans les structures à base de ZnO. Cela vient notamment de la difficulté à faire croître des hétérostructures à base de ZnO de bonne qualité optique. Le seul travail disponible est celui publié par Liu *et al.* [35], sur des boîtes quantiques colloïdales de ZnO. Par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique, les auteurs mesurent le temps de déphasage de spin de l'électron dans les états de conduction. La présence et le nombre d'électrons sont contrôlés par un procédé d'irradiation UV permettant également de supprimer les trous des états de valence. Ainsi, à partir de la largeur de la résonance en champ magnétique, ils mesurent un temps de cohérence de spin de l'électron de l'ordre de $T_2^*=25$ ns à $T=300$ K. Il s'agit à notre connaissance du temps de cohérence de spin élec-

tronique le plus long mesuré dans une structure semiconductrice à température ambiante. Ce résultat est très encourageant.

Ainsi, la dynamique de spin dans des structures à base de ZnO a été jusqu'à présent très peu étudiée, notamment de part la difficulté à mettre en place des expériences de pompage optique orienté mais aussi de par la difficulté à obtenir des échantillons dopés p ou des hétérostructures de bonne qualité. Les études se limitent donc principalement à la mesure du temps de cohérence de spin de l'électron, qui peut être aussi long que 25 ns à température ambiante.

A notre connaissance, aucune contribution n'a été apportée jusqu'à présent sur la mesure de la dynamique de spin de l'exciton libre ou du trou dans une structure à base de ZnO.

3.2 Echantillons étudiés

3.2.1 Structures et conditions de croissance

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur deux échantillons de ZnO en phase wurtzite élaborés par l'équipe du Professeur Du du *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics*, à l'*Institute of Physics (IOP)* de la *Chinese Academy of Sciences* de Beijing (Chine).

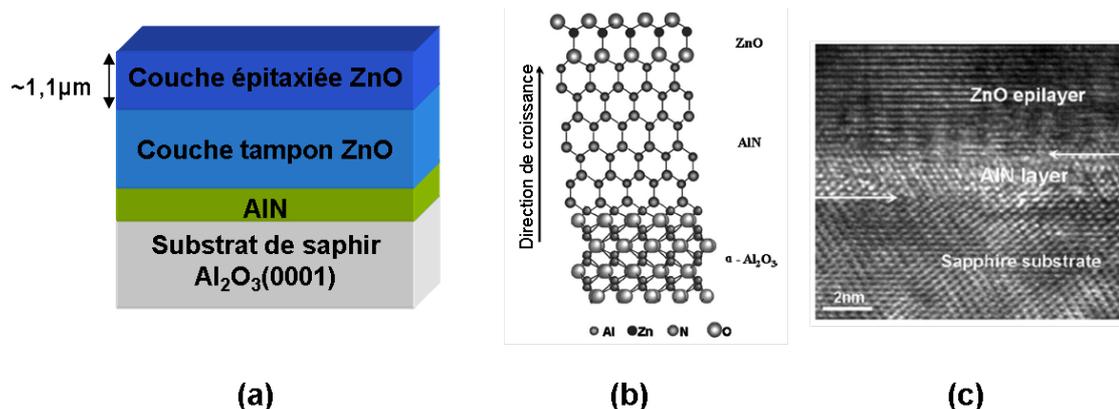


FIG. 3.2 – Représentation schématique de (a) la structure complète de l'échantillon I, (b) la structure de l'interface ZnO/AlN/saphir; (c) Image TEM haute résolution selon la direction $[1\bar{1}20]$ du saphir de l'interface ZnO/AlN/saphir, d'après [65, 66].

La principale difficulté dans la croissance de couches de ZnO de bonne qualité cristalline vient du fait qu'il n'existe pas de substrat adapté au paramètre de maille de ZnO. Les substrats les plus utilisés sont des substrats de saphir (Al_2O_3) avec un important désaccord de paramètre de maille de 18 %. Toutefois, depuis peu, des substrats de ZnO sont

disponibles mais dont la qualité reste encore peu maîtrisée.

Le premier échantillon (échantillon I) a été réalisé sur un substrat de saphir d'orientation (0001) par épitaxie à jets moléculaires assistée par plasma-rf [65, 66]. La structure complète de l'échantillon est représentée schématiquement sur la Figure 3.2. Une fine couche de AlN d'épaisseur ~ 2 nm est d'abord déposée sur le substrat. Ceci permet d'adapter le paramètre de maille entre le substrat et une couche tampon de ZnO. Ensuite, la croissance de ZnO sous forme monocristalline sur une épaisseur de $1.1 \mu\text{m}$ est assurée via le contrôle de la polarité du film de ZnO. Cette méthode de croissance originale permet l'obtention d'une couche épitaxiée de ZnO de grande qualité cristalline. Cet échantillon est non intentionnellement dopé mais la présence de lacunes d'oxygène rend la couche intrinsèquement dopé n . Le niveau de dopage résiduel dans cet échantillon a été mesuré par effet Hall à $T=300$ K et se situe autour de 3 à $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

Le deuxième échantillon (échantillon II) consiste en un substrat commercial de ZnO soumis à un traitement par plasma d'oxygène pour améliorer la qualité en surface de la couche de ZnO. Les mesures de conductivité par effet Hall n'ont pas pu être réalisées puisqu'il s'agit ici d'un substrat.

Ainsi, ces deux échantillons ont été conçus par deux méthodes de croissance différente. Cela va nous permettre de comparer leurs propriétés optiques ainsi que leurs propriétés de spin et ainsi pouvoir généraliser nos résultats.

3.2.2 Caractérisation optique des échantillons de ZnO ; identification des raies

3.2.2.1 Spectres de réflectivité

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2 dans le chapitre 2, la spectroscopie optique de réflectivité nous fournit des renseignements sur la position en énergie des excitons libres.

Les spectres de réflectivité en lumière blanche (lampe à filament de tungstène) sous incidence normale, obtenus sur les deux échantillons sont présentés sur la Figure 3.3. Les transitions associées aux excitons libres A et B sont très marquées (notées FX_A et FX_B , resp.). Des ajustements ont été réalisés à partir du modèle de réflectivité présentés dans le chapitre 2 afin d'extraire avec précision les énergies de chacune des résonances. L'écart énergétique entre les excitons A et B se situe autour de 8 - 10 meV, ce qui correspond bien aux valeurs trouvées dans la littérature [18, 12]. A noter que l'exciton C n'est pas résolu ici car il n'est pas couplé à la lumière se propageant selon l'axe de croissance (axe \vec{c}).

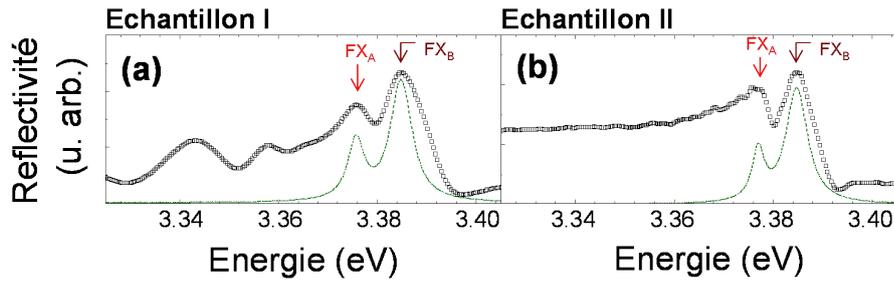


FIG. 3.3 – Spectres de réflectivité à $T=16$ K pour (a) l'échantillon I et (b) l'échantillon II, respectivement. Les lignes en pointillés sont les courbes d'ajustement réalisées à partir du modèle de réflectivité.

3.2.2.2 Spectres de photoluminescence à basse température

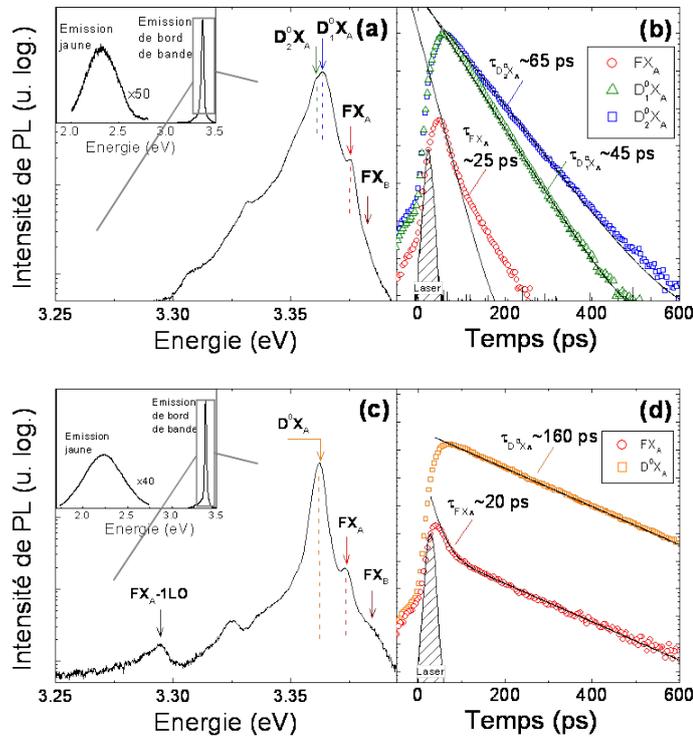


FIG. 3.4 – Spectres de PL de (a) l'échantillon I et (c) l'échantillon II; Temps de déclin pour les différentes raies identifiées par des flèches pour (b) l'échantillon I et (d) l'échantillon II - $T=20$ K, $E_{exc}=3.43$ eV, $P_{exc}=1$ mW.

Les spectres de PL des échantillons I et II sont représentés sur la Figure 3.4. L'énergie d'excitation est fixée à $E_{exc}=3.43$ eV ($\lambda_{exc}=360$ nm), c'est-à-dire au niveau de l'énergie du continuum dans ZnO. Pour chacun des échantillons, le spectre d'émission de PL est composé d'une grande variété de raies fines, très intenses, au niveau des transitions de type excitonique (c'est-à-dire autour de 3.35 - 3.38 eV) ainsi qu'une raie large et moins

intense dans le jaune-orange. Cette dernière est liée à la présence de défauts structuraux profonds, dans la bande interdite [12].

Parmi les raies de type excitonique, nous pouvons d'ores et déjà identifier les épaulements FX_A et FX_B associés aux excitons libres A et B, d'après les expériences de réflectivité. Ces pics sont peu marqués à basse température, le spectre de PL étant largement dominé par plusieurs raies en-dessous de l'énergie des excitons libres. Cela révèle la présence de nombreux défauts peu profonds dans la bande interdite qui contribuent à piéger les excitons libres. Les excitons ainsi piégés dans le potentiel d'impuretés perdent leur degré de liberté en vecteur \vec{k} et présentent alors des raies d'émissions fines (typiquement de largeur spectrale inférieure à 2 meV), à des énergies déterminées par la nature de l'impureté.

Le type donneur ou accepteur des impuretés dans ZnO a fait l'objet de nombreuses recherches depuis les années 70 [63, 67, 12, 60] et demeure un problème complexe. Principalement par des études magnéto-optiques, il a été démontré que les raies autour de 3.35 eV et 3.37 eV correspondent à des excitons piégés sur des donneurs neutres D^0 et non à des accepteurs [18, 68]. Cette attribution est d'ailleurs appuyée par le fait que les échantillons de ZnO non intentionnellement dopés sont intrinsèquement de type n .

Sur l'échantillon I, nous identifions deux raies principales d'excitons piégés sur un donneur neutre, situées à 3.363 eV (notée $D_1^0 X_A$) et à 3.359 eV (notée $D_2^0 X_A$). Ces raies se situent donc respectivement à 12 meV et 16 meV au-dessous de la bande des excitons libres FX_A . Sur l'échantillon II, nous identifions une raie principale à 3.361 eV (notée $D^0 X_A$), soit à 13 meV au-dessous de FX_A .

Les temps de déclin de luminescence au niveau de chacune des raies sont donnés sur les Figures 3.4 (b) et (d). Les temps de déclin pour les excitons piégés sont de l'ordre de quelques dizaines voire de la centaine de picosecondes et dépendent de la raie considérée. Sur l'échantillon I, le temps de déclin de PL sur $D_1^0 X_A$ est de 45 ps et de 65 ps sur $D_2^0 X_A$. Sur l'échantillon II, le temps de déclin de la PL est plus long sur $D^0 X_A$, de l'ordre de 160 ps. Au niveau de l'exciton libre FX_A , nous mesurons une décroissance bi-exponentielle de la luminescence. Le premier temps se situe autour de 20 - 25 ps pour les deux échantillons, le deuxième temps étant plus long. Nous reviendrons sur l'origine de ces deux temps de déclin lorsque nous analyserons l'influence de la température sur la luminescence des échantillons au paragraphe 3.2.2.3.

Spectre en puissance L'évolution de l'intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation à T=20 K est représentée sur la Figure 3.5 pour l'échantillon I. Nous constatons

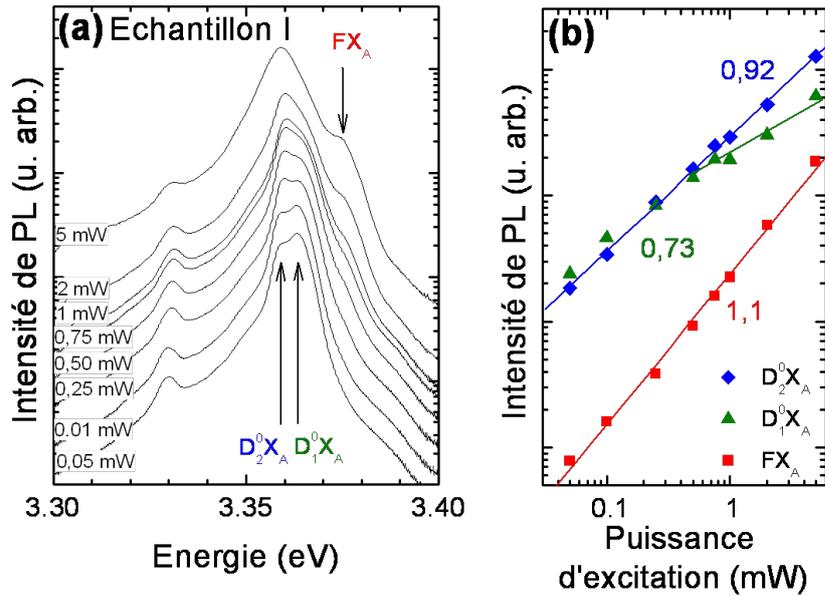


FIG. 3.5 – (a) Spectres de PL en fonction de la puissance d'excitation - Echantillon I, $T=20$ K; (b) Dépendance de l'intensité totale de PL pour chacune des raies (identifiées par des flèches en (a)) en fonction de la puissance d'excitation.

l'augmentation quasi-linéaire en fonction de la puissance d'excitation de l'intensité totale de PL sur l'exciton libre et sur le niveau $D_2^0X_A$ dans la gamme de puissance étudiée. Nous trouvons le même comportement sur l'échantillon II (non montré). Ce comportement permet d'exclure la présence d'une émission liée à un biexciton.

Nous notons également une saturation des niveaux $D_1^0X_A$ comparés à l'évolution linéaire de l'intensité au niveau de l'exciton A. Cela montre que ces défauts sont en densité limitée.

Les temps de déclin de luminescence en fonction de la puissance d'excitation pour chacune des raies restent inchangés, et ce pour les deux échantillons.

Ces études nous permettent de nous assurer que, en-dessous d'une puissance d'excitation $P_{exc} < 1$ mW, nous restons en régime linéaire, de faible injection. Pour le reste des études présentées ci-dessous, nous avons fixé la puissance d'excitation à $P_{exc}=0.5$ mW.

3.2.2.3 Spectres de photoluminescence en fonction de la température

Nous analysons ici l'évolution des spectres de photoluminescence en fonction de la température entre 20 K et 300 K. Les spectres pour certaines températures sont montrés sur les Figures 3.6(a) et 3.7 pour les échantillons I et II, respectivement. Nous constatons de manière générale que lorsque la température augmente, les pics deviennent plus larges,

moins intenses et que leurs positions énergétiques se décalent vers les basses énergies.

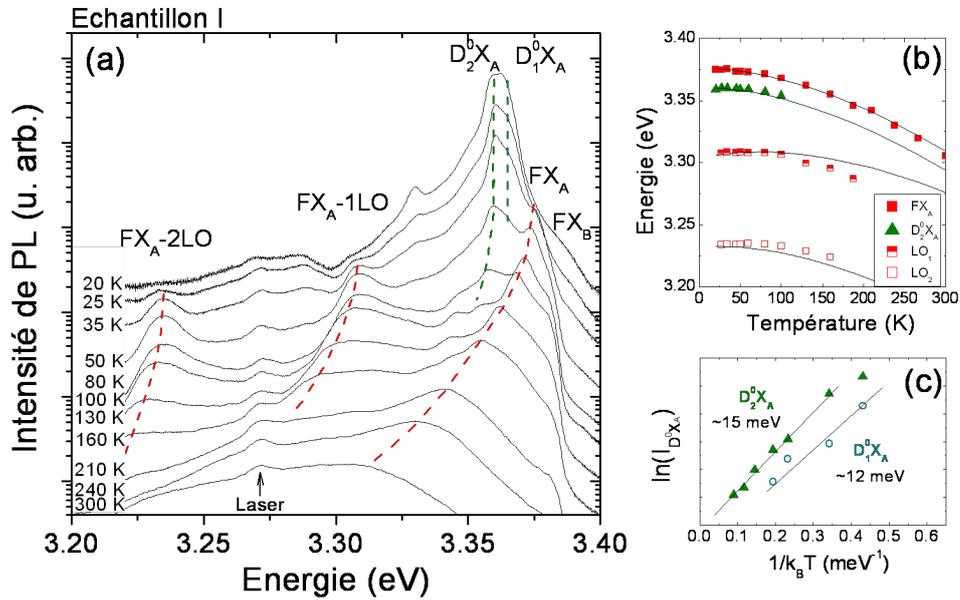


FIG. 3.6 – (a) Spectres de PL intégrés en temps pour des températures comprises entre 20 K et 300 K - Echantillon I, $E_{exc}=3.44$ eV, $P_{exc}=0.5$ mW. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de visibilité; (b) Evolution de l'énergie des raies d'exciton libre, d'excitons piégés, de répliques de phonon LO en fonction de la température. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements (cf. texte); (c) Evolution du logarithme népérien de l'intensité totale de PL au niveau de $D_1^0 X_A$ et de $D_2^b X_A$ en fonction de $1/k_B T$. Les courbes en trait plein donnent une énergie d'activation de l'ordre de 12 meV et 15 meV pour chacune des raies, respectivement.

Pour l'échantillon I, sont reportées sur la Figure 3.6(b), les positions énergétiques de chaque raie identifiée au paragraphe 3.2.2.2, en fonction de la température. La position spectrale du pic de photoluminescence associé à la transition de l'exciton libre FX_A suit une loi de Varshni. Cette loi phénoménologique décrit la variation de l'énergie de bande interdite en fonction de la température et s'écrit [69] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (3.1)$$

où α et β sont deux paramètres ajustables qui dépendent de la nature du semiconducteur. En considérant que l'énergie de la transition de l'exciton libre est directement liée à l'évolution de l'énergie de bande interdite (l'énergie de liaison de l'exciton étant considérée indépendante de la température), nous trouvons : $\alpha=0.85$ meV/K et $\beta=850$ K, ce qui correspond aux valeurs que l'on peut trouver dans la littérature pour ZnO [70, 60].

A plus basse énergie, nous pouvons identifier les pics d'émission associés aux répliques de phonon longitudinal-optique (LO), l'énergie de phonon LO dans ZnO étant de $\hbar\omega_{LO}=72$

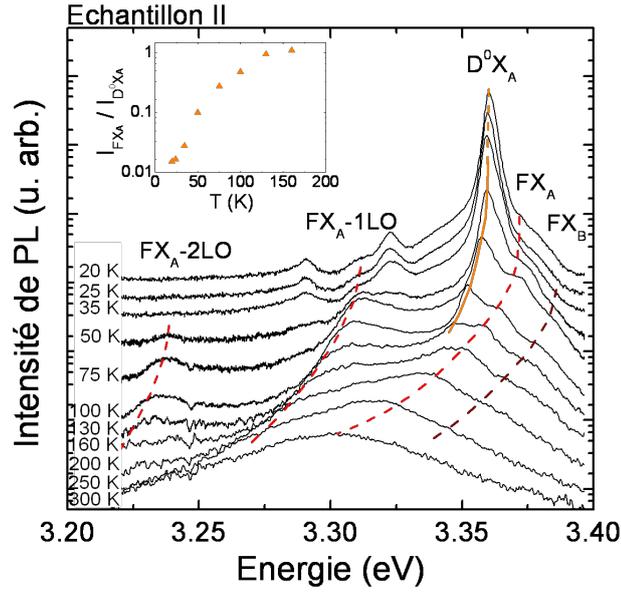


FIG. 3.7 – Spectres de PL intégrés en temps pour des températures comprises entre 20 K et 300 K - Echantillon II, $E_{exc}=3.44$ eV, $P_{exc}=0.5$ mW. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de visibilité; Encart : Evolution du rapport entre les intensités totales de PL détectées au niveau de D^0X_A et de FX_A en fonction de la température.

meV. On s'attend à observer ces répliques à une énergie donnée par $FX_A - \hbar\omega_{LO}$ ou $FX_A - 2\hbar\omega_{LO}$ pour la première et la deuxième réplique de phonon LO respectivement, ce qui est effectivement le cas à basse température. Toutefois, l'écart énergétique entre l'exciton libre et les répliques de phonon LO n'est pas constant en fonction de la température. En conséquence, les répliques de phonon LO se situent à plus haute énergie que prévue, entraînant une séparation réduite par rapport à la raie de l'exciton libre.

Nous devons en fait considérer que lorsque la température augmente, le volume dans l'espace des k accessible pour les excitons libres augmente, autorisant des transitions excitoniques à partir d'état de $k \neq 0$ par l'émission de phonon LO de $k > 0$. Les répliques de phonon LO reflètent donc la distribution maxwellienne en énergie cinétique des excitons libres. L'allure théorique de la n -ième réplique de phonon LO d'exciton libre est alors donnée par $G(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - FX_A + n\hbar\omega_{LO})^{5/2-n} \exp(-(\hbar\omega - FX_A + n\hbar\omega_{LO})/kT)$. Pour la première réplique de phonon LO, $G(E)$ est maximum pour $E_{FX_A-1LO} = FX_A - \hbar\omega_{LO} + 3/2kT$, tandis que pour la deuxième réplique de phonon LO, $G(E)$ est maximum pour $E_{FX_A-2LO} = FX_A - 2\hbar\omega_{LO} + 1/2kT$. Ceci est confirmé sur la Figure 3.6(b).

Si nous nous intéressons aux raies d'excitons piégés, nous constatons que leur émission de PL n'est visible que pour des températures au-dessous de 120 K. En même temps, nous constatons que lorsque la température augmente, l'intensité de PL au niveau de l'exciton libre FX_A augmente au détriment des pics d'excitons piégés. En effet, l'encart de la Fi-

gure 3.7 montre que le rapport entre les intensités de PL de D^0X_A et de FX_A , I_{FX_A}/I_{DX_A} , augmente en fonction de la température. Cela nous indique qu'à partir d'une certaine température, l'exciton piégé se dissocie en un exciton libre et un donneur neutre tel que : $D^0X_A \rightarrow FX_A + D^0$. Pour avoir une idée plus précise sur l'énergie nécessaire pour une telle dissociation de l'exciton, nous avons tracé pour l'échantillon I (Fig. 3.6(c)) l'évolution de l'intensité de PL sur les deux raies d'excitons piégés à des donneurs neutres en fonction de $1/k_B T$. La pente donne une énergie d'activation de l'ordre de 12 meV et 15 meV pour $D_1^0X_A$ et $D_2^0X_A$, respectivement. De la même manière, nous trouvons une énergie d'activation de 13 meV pour D^0X_A dans l'échantillon I. Cela est en très bon accord avec l'énergie de liaison de chacun des excitons piégés sur un donneur [60]. Cette énergie est en effet donnée par l'écart énergétique entre la position de l'exciton libre FX_A et la raie d'exciton piégé, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.2.2.

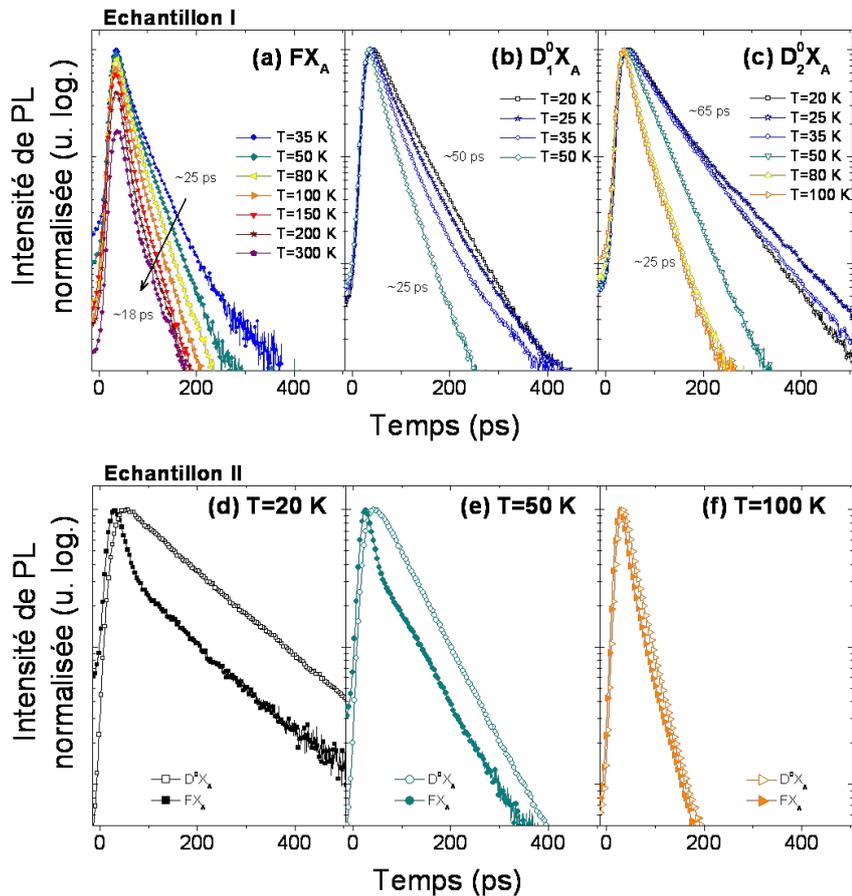


FIG. 3.8 – Temps de déclin de PL en fonction de la température détecté sur (a) FX_A , (b) $D_1^0X_A$, (c) $D_2^0X_A$ - Echantillon I. Temps de déclin comparés pour FX_A et D^0X_A pour (d) $T=20$ K, (e) $T=50$ K, (f) $T=100$ K - Echantillon II.

Pour confirmer l'effet de la dissociation des excitons piégés sur l'émission excitonique

en phase libre, nous allons analyser l'évolution du temps de déclin de la luminescence au niveau des excitons libres et piégés en fonction de la température. Nous constatons d'abord d'après la Figure 3.8 que les temps de déclin de PL au niveau des excitons piégés diminuent lorsque la température augmente. Cela appelle à considérer un canal de recombinaison non-radiatif. Si nous comparons les temps de déclin de PL au niveau de l'exciton libre et de l'exciton piégé (Fig. 3.8(d)-(f) pour l'échantillon II), nous constatons que le deuxième déclin sur l'exciton libre est toujours le même que celui de l'exciton piégé, quelle que soit la température. Cela met clairement en évidence l'influence de la dissociation des excitons piégés sur l'émission de l'exciton libre. Ainsi, au niveau de l'exciton libre, le premier temps de déclin de l'ordre de 25 ps correspondrait au temps de capture sur les niveaux donneurs. Le deuxième déclin correspondrait à l'équilibre entre capture et dissociation des excitons.

Cette caractérisation optique nous a permis de connaître avec précision la position énergétique des excitons libres ainsi que d'identifier des raies d'excitons piégés à des niveaux donneurs, proches de la bande des excitons libres. L'étude en température montre d'ailleurs que la proximité énergétique de ces bandes influencent la répartition des populations excitoniques sur chacun de ces niveaux.

3.3 Dynamique de spin de l'exciton libre

Nous allons présenter dans un premier temps les résultats obtenus sur la mesure de la dynamique de spin de l'exciton libre. Plusieurs problèmes expérimentaux se posent quant à la mesure directe de la relaxation de spin de l'exciton libre. Toutefois, un temps de vie de spin de l'exciton libre est extrait de nos mesures en conditions d'excitation "quasi-résonantes", de l'ordre de quelques picosecondes. Nous examinerons les principales raisons qui expliqueraient la relaxation très rapide de l'exciton libre dans ZnO.

3.3.1 Résultats expérimentaux

Le principal obstacle à la mesure directe de la dynamique de spin de l'exciton libre vient du fait que des conditions d'excitation strictement résonantes ($E_{exc}=E_{det}=3.375$ eV) s'imposent. Or, notre montage expérimental s'avère inadapté à ce genre d'analyse. En effet, une importante diffusion de la lumière du laser par la surface de l'échantillon est détectée à la même énergie que le signal issu de la transition FX_A , d'intensité bien moins importante. Ce signal de diffusion ne dure pourtant que pendant le temps de l'impulsion laser mais sa forte intensité contribue à l'éblouissement de l'écran de phosphore de la caméra à balayage de fente. Le signal ne peut être réellement détecté qu'après ~ 60 ps. Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.2.2, le temps de luminescence de l'exciton libre est du même ordre de grandeur et nous ne pouvons donc pas le discerner.

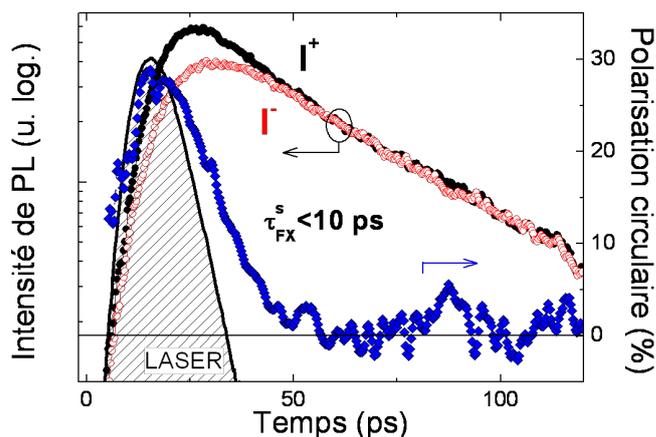


FIG. 3.9 – Evolution temporelle des composantes de PL co-polarisée (I^+ , ●) et contra-polarisée (I^- , ○) avec l'excitation polarisée circulairement σ^+ - Echantillon I, $E_{exc}=3.384$ eV, $E_{det}=3.375$ eV, $T=16$ K. La polarisation circulaire (◆) correspondante est également tracée. La courbe dont l'aire est hachurée correspond au profil temporel de l'excitation laser.

Pour nous affranchir du problème d'éblouissement en excitation résonante, nous avons tenté de tirer partie de l'absorption à deux photons. Ainsi, l'énergie d'excitation est choisie telle que $E_{exc} = \frac{E_{FXA}}{2} = 1.687$ eV et le signal de PL à 3.375 eV peut être détecté sans diffusion parasite du laser. Sous forte puissance d'excitation ($P_{exc} > 300$ mW), un signal de photoluminescence très peu intense est détecté, limité par la très faible efficacité des transitions à deux photons. Par ailleurs, la présence de niveaux piégés à une énergie inférieure à celle de l'exciton libre fait perdre l'intérêt de cette méthode pour le pompage optique orienté. En effet, l'absorption de deux photons, chacun ayant un moment cinétique de $+1$, conduit à peupler les états excitoniques non-optiquement actifs ($J_z = \pm 2$). La détection d'une émission de photoluminescence à l'énergie des excitons FX_A nécessiterait un mécanisme de relaxation de spin à une particule pour passer sur les états excitoniques optiquement actifs ($J_z = \pm 1$), qui se situent à plus haute énergie. Or, la présence de niveaux piégés à plus basse énergie biaise ce mécanisme, plus complexe et donc certainement moins efficace que la capture sur les niveaux D^0X_A .

Nous avons donc tenté une excitation "quasi-résonante" (à un photon) de la transition de l'exciton libre. Ainsi, l'énergie d'excitation quasi-résonante est choisie 9 meV au-dessus de la transition FX_A ($E_{exc}=3.384$ eV), ce qui nous permet d'isoler le signal de PL du signal de diffusion du laser. Nous avons ainsi pu mesurer une polarisation circulaire de la luminescence de FX_A , mais uniquement sur l'échantillon I. La Figure 3.9 présente la dynamique de cette polarisation circulaire de l'exciton libre dans l'échantillon I. Un temps de déclin autour de 10 ps est mesuré. La précision de cette mesure reste limitée par la

résolution temporelle de la caméra à balayage de fente.

3.3.2 Interprétation de la relaxation rapide du spin de l'exciton

Ce temps très court peut avoir deux origines : soit il est directement lié à une relaxation de spin de l'exciton libre FX_A très rapide ; soit il traduit la perte très rapide de l'orientation de l'exciton pendant la relaxation d'énergie entre le niveau où il est créé et le niveau où il est détecté. Dans la mesure où l'excitation se fait presque en résonance avec la bande des excitons B, on pourrait s'attendre à une forte contribution de cette bande. La polarisation de la luminescence au niveau de l'exciton libre A serait alors, dans ce cas, négative. Or, nous observons une polarisation circulaire positive de la luminescence des excitons libres FX_A . Néanmoins, la contribution de la bande B peut limiter l'efficacité du pompage optique orienté des excitons FX_A , en réduisant le taux de polarisation de spin maximum que l'on peut créer.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus sur GaN wurtzite, puisque ZnO et GaN ont des propriétés excitoniques tout à fait similaires. Comme nous le détaillerons dans le chapitre suivant, la relaxation de spin de l'exciton libre sur GaN wurtzite a également été analysée et un temps très court de l'ordre de 1 ps a été mesuré [71, 72, 73]. Ce temps de relaxation de spin a été attribué à la forte densité de défauts qui conduit à des temps de relaxation du vecteur d'onde \vec{k} de l'exciton très courts (mécanisme de type Elliot-Yafet, *cf* paragraphe 1.3.1) [71, 51].

Nous pouvons également penser que la relaxation de spin de l'exciton dans ZnO (ou GaN) soit liée à un mécanisme de relaxation de spin "en bloc" de l'exciton, comme dans les puits quantiques GaAs/AlGaAs. Cette comparaison se justifierait dans la mesure où la structure de bandes d'un semiconducteur wurtzite est comparable à celle d'un puits quantique III-V en phase cubique. Maialle *et al.* ont ainsi calculé un mécanisme de relaxation de spin "en bloc" de l'exciton, provoqué par l'interaction d'échange électron-trou à longue portée, qui couple les états $|+1\rangle_x$ aux états $|-1\rangle_x$ [30]. Ce mécanisme a été mis en évidence expérimentalement par plusieurs équipes dans différents puits quantiques de GaAs/AlGaAs [74, 75] où un temps de relaxation de spin excitonique de l'ordre de 50 ps a été mesuré. L'efficacité de ce processus est liée à la force de l'interaction d'échange à longue portée, elle-même dépendante du *splitting* longitudinal-transverse des excitons. Dans les puits quantiques GaAs/AlGaAs, ce *splitting* longitudinal-transverse vaut ~ 0.08 meV [27] tandis que dans ZnO, ce *splitting* est de un à deux ordres de grandeur plus élevée ($\delta_{LT}^A = 1.5$ meV pour l'exciton A, $\delta_{LT}^B = 11$ meV pour l'exciton B) [31, 32]. On s'attend donc, de manière qualitative, à des temps de relaxation de spin excitonique très courts via l'efficacité de ce mécanisme de relaxation en bloc de l'exciton.

Nous venons de voir que la relaxation de spin de l'exciton libre dans ZnO est très efficace. Nos mesures nous permettent d'extraire un temps de relaxation tel que $\tau_{FX}^s \leq 10$ ps. Sans pouvoir identifier avec précision le mécanisme de relaxation, nous pouvons tout de même considérer la relaxation de spin comme étant principalement liée aux phénomènes de diffusion dépendants du vecteur k ainsi qu'à la forte interaction d'échange électron-trou. De ce fait, en localisant l'exciton sur des niveaux peu profonds dans la bande interdite, nous pouvons nous attendre à réduire considérablement l'efficacité de ces mécanismes et donc à mesurer des temps de relaxation de spin plus longs.

3.4 Pompage optique orienté de l'exciton piégé : Polarisation de spin du trou localisé

Nous allons ici présenter les résultats obtenus sur l'étude de la dynamique de polarisation de la luminescence au niveau des raies d'excitons piégés [76, 77]. Nous verrons que nous pouvons extraire de nos mesures le temps de relaxation du spin du trou localisé. Nous analyserons plus en détails l'influence de l'énergie d'excitation sur la polarisation de spin du trou localisé.

3.4.1 Structure électronique d'un exciton piégé sur un donneur

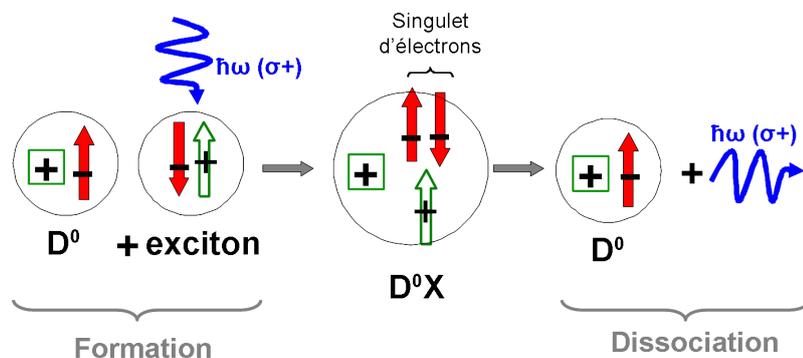


FIG. 3.10 – Représentation schématique de la formation d'un complexe exciton piégé sur un donneur et leur état de spin associé.

Afin de connaître l'origine des états de spin des exciton piégés, nous devons prendre en considération leur structure électronique. Nous avons vu au paragraphe 3.2.2.2 que ces complexes sont créés par la localisation, à basse température, des excitons libres FX dans le potentiel d'un niveau de donneur neutre D^0 possédant un électron de valence supplémentaire par rapport à la matrice de ZnO. Les complexes D^0X ainsi formés, sont constitués à l'état fondamental, de deux électrons de spin opposé et d'un trou [17, 78]. Comme le

spin total des électrons est nul dans D^0X , le degré de polarisation de l'émission de D^0X est directement déterminé par l'orientation de spin du trou localisé dans le complexe. Une représentation schématique de la structure d'un complexe d'exciton piégé à un donneur neutre est donnée sur la Fig. 3.10.

Ainsi, la polarisation de la luminescence d'un exciton piégé sur un donneur neutre est directement liée à la polarisation de spin du trou localisé sur le complexe. Il est à noter que ce trou vient de l'exciton photogénéré et que donc, en fonction de l'énergie de l'excitation laser, le trou peut être photogénéré soit dans la bande de valence A soit dans la bande B. On considérera la contribution de la bande C comme négligeable dans la mesure où la lumière se propage selon l'axe de croissance \vec{c} (cf Chapitre 1, paragraphe 1.2.1).

3.4.2 Polarisation de spin du trou localisé

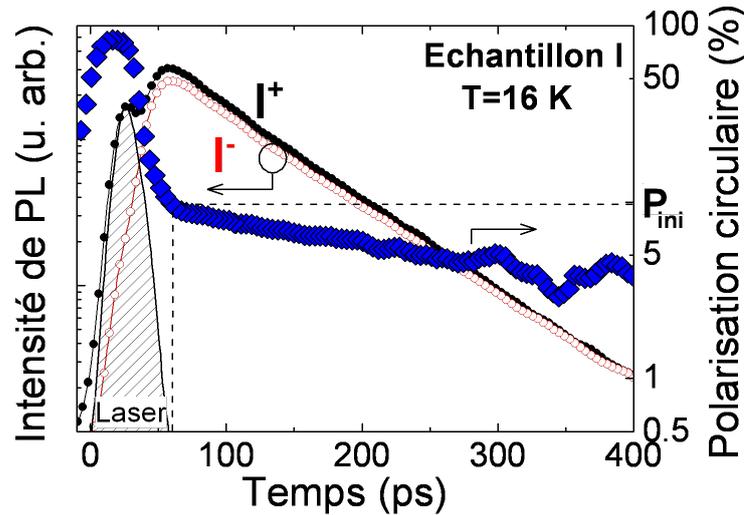


FIG. 3.11 – Evolution temporelle des composantes de PL co-polarisée (I^+ , ●) et contra-polarisée (I^- , ○) avec l'excitation polarisée circulairement σ^+ - Echantillon I, $E_{exc}=3.370$ eV, $E_{det}=3.359$ eV (détection fixée sur $D_2^0X_A$), $T=16$ K. Le degré de polarisation circulaire correspondant est également tracé (◆). La courbe dont l'aire est hachurée correspond au profil temporel de l'excitation laser.

Pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment (3.3), nous n'avons pas pu réaliser nos expériences de pompage optique orienté sur les raies d'exciton piégé dans des conditions strictement résonantes. Nous nous sommes donc placés en excitation "quasi-résonante" telles que l'énergie du laser d'excitation se situe en-dessous de l'énergie de l'exciton libre FX_A . Nous reviendrons plus en détails sur l'influence des conditions d'énergie d'excitation dans le paragraphe suivant.

La Figure 3.11 présente la dynamique de polarisation circulaire de la PL détectée sur

$D_2^0X_A$ sur l'échantillon I, après une excitation quasi-résonante polarisée circulairement (σ^+), à une température de 16 K. Les premières dizaines de picoseconde du signal de luminescence sont masquées par le signal de diffusion du laser sur la surface de l'échantillon. Ce signal étant fortement polarisé, nous n'allons mesurer le degré de polarisation circulaire que 60 ps après le laser pour éviter qu'il ne soit perturbé par ce signal "parasite". Le degré de polarisation circulaire à $t=60$ ps est noté P_{ini} . Ensuite, en supposant la décroissance exponentielle du taux de polarisation circulaire telle que $P_c(t) \cong P_{ini} \exp(-t/\tau_h^s)$, nous pouvons extraire directement le temps de relaxation du spin du trou τ_h^s . Pour l'échantillon I, comme montré sur la Figure 3.11, nous avons mesuré $\tau_h^s \sim 350$ ps à $T=16$ K. De la même manière, sur l'échantillon II, une polarisation circulaire de la PL est détectée sur D^0X_A avec un temps de déclin caractéristique $\tau_h^s \sim 100$ ps à $T=16$ K.

Le degré de polarisation initial P_{ini} reste relativement faible, de l'ordre de 10 % à 25 % pour les échantillons I et II, respectivement. Cela s'explique principalement par le fait que les conditions d'excitation ne sont pas strictement résonantes sur les niveaux D^0X_A . Les processus de formation de l'exciton et de capture sur le niveau donneur doivent en grande partie contribuer à des effets de perte d'orientation de spin. De plus, comme nous le verrons par la suite, la présence d'états dans la bande B peut également limiter l'efficacité du pompage optique orienté, en réduisant le taux de polarisation circulaire maximum que l'on peut créer.

3.4.3 Influence de l'énergie d'excitation sur la polarisation de spin du trou localisé

Nous analysons ici l'influence de l'énergie du laser d'excitation sur le taux initial P_{ini} de la polarisation circulaire de la luminescence de l'exciton piégé. La détection est fixée sur la position spectrale de $D_2^0X_A$ pour l'échantillon I et de D^0X_A pour l'échantillon II (il est à noter que nous n'avons mesuré aucune polarisation circulaire sur $D_1^0X_A$ de l'échantillon I). L'énergie d'excitation E_{exc} est ajustée de sorte que la différence d'énergie ΔE entre l'excitation et la détection varie entre 8 meV et 50 meV. Les Figures 3.12(b) et (c) montrent la dépendance spectrale de P_{ini} pour les deux échantillons.

Le spectre d'excitation de la photoluminescence (PLE) est aussi tracé sur la Figure 3.12(a) pour l'échantillon I. Il donne l'évolution de l'intensité de PL totale détectée sur $D_2^0X_A$ en fonction de ΔE . Cette intensité est intégrée en temps, entre 60 ps et 2000 ps. Nous remarquons une absorption privilégiée sur $D_2^0X_A$ lorsque l'énergie d'excitation est résonante avec la position des excitons libres FX_A et FX_B .

Les Figures 3.12(b) et (c) mettent en évidence quatre régimes de polarisation en fonc-

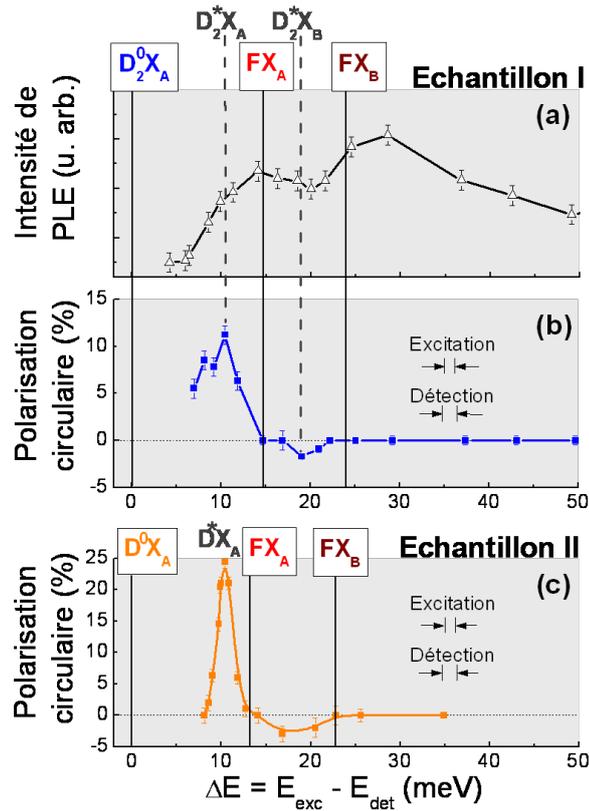


FIG. 3.12 – (a) Spectre d’excitation de la photoluminescence - Echantillon I, $T=16$ K; (b) et (c) Evolution du taux de polarisation circulaire P_{ini} en fonction de l’énergie d’excitation pour les échantillons I et II, respectivement. L’énergie de détection est fixée sur $D_2^0 X_A$ pour l’échantillon I et sur $D^0 X_A$ pour l’échantillon II. Les résolutions spectrales de l’excitation et de la détection sont également indiquées.

tion de l’énergie d’excitation :

1. Lorsque l’énergie d’excitation est en-dessous de l’énergie de l’exciton libre FX_A (régime d’excitation quasi-résonante), une nette polarisation circulaire positive est mesurée. La valeur maximale de P_{ini} pour l’échantillon I (pour l’échantillon II) est mesurée quand la différence d’énergie est de $\Delta E=11$ meV ($\Delta E=10$ meV) et $P_{ini}=10$ % ($P_{ini}=25$ %).
2. Lorsque l’excitation est résonante avec l’exciton libre A, aucune polarisation n’est mesurée sur $D^0 X_A$ pour les deux échantillons.
3. Lorsque l’énergie d’excitation est comprise entre les énergies des deux excitons libres FX_A et FX_B , le taux de polarisation circulaire devient négatif. Cette valeur négative indique que la polarisation de la luminescence est opposée à l’hélicité de la polarisation du laser d’excitation. Ce résultat a été vérifié, reproduit plusieurs fois et est visible sur les deux échantillons.
4. Lorsque l’énergie d’excitation est supérieure ou égale à celle de l’exciton libre B

(FX_B), aucune polarisation circulaire n'est mesurée, comme attendu par les règles de sélection optique détaillées dans le Chapitre 1 en 1.2.1.

Ainsi, sur les deux échantillons, un maximum de polarisation circulaire est mesuré pour une excitation sélective entre 10 et 11 meV au-dessus de l'énergie des excitons piégés D^0X_A . Cela correspondrait à l'excitation résonante d'un état excité de D^0X_A , état noté D^*X_A sur la Figure 3.12. La présence d'états excités du complexe d'exciton piégé à un donneur neutre a déjà été démontré par des mesures de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence par Gutowski *et al.* et Morhain *et al.* [79, 80]. La nature de ce niveau sera discutée dans le paragraphe 3.6 présentant l'influence d'un champ magnétique transverse sur la polarisation de D^0X_A . Ainsi l'excitation sélective d'un exciton piégé via un de ses niveaux excités permet de maintenir l'orientation du spin du trou pendant la relaxation sur le niveau fondamental.

Par ailleurs, l'absence de polarisation mesurable quand l'excitation est résonante avec l'exciton libre signifie que le temps de relaxation de spin de l'exciton libre est court, plus court que le temps de capture sur le donneur. La capture de l'exciton libre sur le donneur est pourtant efficace puisqu'elle est clairement mise en évidence sur le spectre de PLE. Nous pouvons, par ailleurs, évaluer ce temps de capture, noté τ_{capt} , à partir du temps de montée du signal de PL de l'exciton piégé dans les conditions d'excitation quasi-résonante. On trouve : $\tau_{capt} \approx 15$ ps. Ainsi, l'absence de polarisation circulaire sur D^0X_A en excitation résonante sur FX_A ne peut s'entendre qu'en considérant que l'orientation du spin du trou dans l'exciton est perdue avant qu'il ne soit capturé dans le potentiel du donneur. Nous avons donc ici une mesure indirecte du temps de relaxation de spin du trou dans l'exciton : $\tau_{FX}^s < 15$ ps. Cela confirme nos résultats donnés au paragraphe 3.3.

Enfin, la mesure d'une polarisation négative, quand l'énergie d'excitation est ajustée entre FX_A et FX_B , semble mettre en évidence la présence d'états liés à la bande de valence B. La Figure 3.13 illustre comment la photogénération d'un exciton d'état ($|R_+, \downarrow\rangle \otimes |S, \uparrow\rangle$) par une lumière polarisée σ^+ dont le trou est dans la bande de valence B peut conduire à l'observation d'une luminescence contra-polarisée par rapport à l'excitation au niveau des excitons FX_A [44, 81].

Le point essentiel est la possibilité pour le trou d'état $|R_+, \downarrow\rangle$ de relaxer vers un état de la bande de valence A. Cette relaxation, de faible énergie, ne peut se faire que par émission d'un phonon acoustique. Or, lors de l'émission d'un phonon acoustique, la partie "spin" de la fonction d'onde doit rester inchangée et la différence de moment est compensée par la partie orbitale. Ainsi, seuls les états de trou $|R_-, \downarrow\rangle$ de la bande A peuvent être peuplés lors de cette relaxation. Ensuite, la recombinaison radiative de l'exciton d'état ($|R_-, \downarrow\rangle \otimes |S, \uparrow\rangle$) aboutit à une luminescence contra-polarisée par rapport à la polarisation de l'excitation.

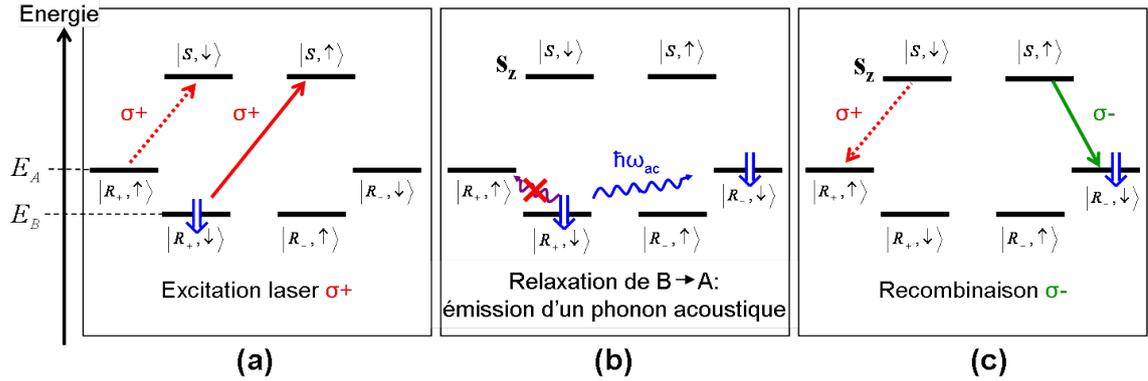


FIG. 3.13 – Représentation schématique dans un formalisme de transitions bande-à-bande de (a) la photogénération d'un trou dans la bande de valence B par une excitation laser polarisée circulairement σ^+ , (b) de sa relaxation de la bande B vers la bande A, (c) de la recombinaison radiative résultante contra-polarisée à l'excitation. Les notations adoptées sont celles présentées dans le chapitre 1 (Tab. 1.3 et Fig. 1.8(b)).

Toutefois, dans le cas présent, l'excitation n'a lieu ni sur un état FX_B , ni sur un état D^0X_B . Ce dernier est, en effet, attendu à une énergie donnée par $D^0X_A + \Delta_{AB}$, c'est-à-dire à une énergie inférieure à celle de l'exciton libre FX_A . Nous devons donc considérer l'excitation résonante d'un état excité (noté $D_2^*X_B$ sur la Figure 3.12) de l'exciton piégé construit avec un trou de la bande de valence B. Ce mécanisme complexe aboutit à un taux de polarisation de la luminescence sur D^0X_A très faible, de l'ordre de quelques pourcents. Ceci nous empêche d'avoir une bonne mesure de la dynamique temporelle d'une telle polarisation.

Ainsi, nous avons décrit ici les conditions expérimentales qui nous ont permis d'observer une polarisation de spin du trou lorsqu'il est localisé sur un complexe d'exciton piégé sur un donneur neutre. Une polarisation maximale est mesurée lorsque l'excitation est placée en résonance sur un état excité du complexe. Nous avons également mis indirectement en évidence une relaxation rapide de l'exciton libre ainsi que la présence d'états d'exciton piégé construit avec des trous de la bande de valence B.

3.5 Effet de la température sur la dynamique de polarisation

Nous allons nous intéresser ici à l'effet de la température sur la dynamique de spin du trou localisé. Nous nous sommes placés dans les conditions d'excitation où le maximum de la polarisation circulaire peut être détecté, l'énergie de détection étant fixée sur l'émission de l'exciton lié c'est-à-dire $D_2^0X_A$ pour l'échantillon I et D^0X_A pour l'échantillon II. Nous allons voir qu'à la fois la dissociation des excitons piégés, envisagée en 3.2.2.3, et la relaxation rapide de l'exciton libre (3.3) jouent un rôle majeur sur la dynamique de polarisation

de la luminescence de l'exciton piégé.

3.5.1 Résultats expérimentaux

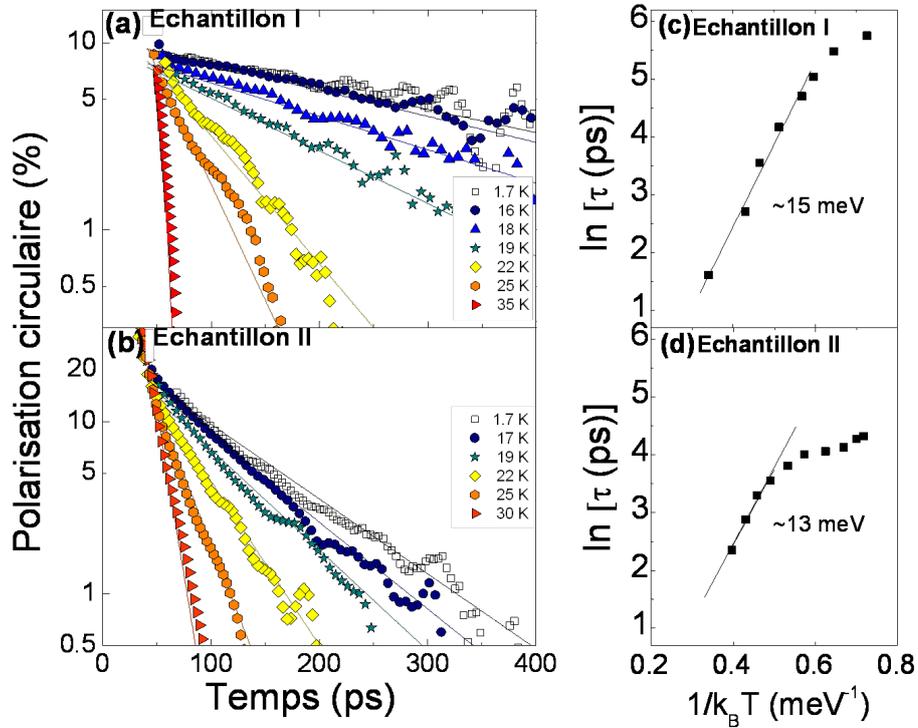


FIG. 3.14 – (a)-(b) Evolution temporelle de la polarisation circulaire de la luminescence en fonction de la température pour les échantillons I et II, respectivement. Pour l'échantillon I, l'énergie d'excitation est fixée à $E_{exc}=3.370$ eV et la détection est fixée sur $D_2^0 X_A$; pour l'échantillon II, $E_{exc}=3.372$ eV et la détection est fixée sur $D^0 X_A$.

La Figure 3.14 représente l'évolution de la dynamique de polarisation circulaire en fonction de la température dans la gamme 1.7 K - 35 K, pour les deux échantillons. A $T=1.7$ K, le temps de déclin de la polarisation circulaire est ~ 350 ps et ~ 100 ps pour les échantillons I et II, respectivement. Il est sensiblement le même que celui mesuré à 16 K. Par contre, quand la température augmente de quelques degrés Kelvin au-dessus de 16 K, le temps de déclin de la polarisation diminue drastiquement. Au delà de 30 K, dans les deux échantillons, le temps de déclin de la polarisation devient alors plus court que 8 ps.

Pour autant, cette forte sensibilité à la température du déclin de la polarisation ne peut être directement attribuée à la dépendance en température du temps de relaxation du trou localisé, comme nous allons le démontrer par la suite.

Notons dans un premier temps que l'énergie d'activation du déclin temporel de la polarisation circulaire (Fig. 3.14(c)) est proche de l'énergie de liaison de l'exciton piégé

c'est-à-dire ~ 15 meV pour $D_2^0 X_A$ (échantillon I) et ~ 13 meV pour $D^0 X_A$ (échantillon II).

Deuxièmement, nous avons mesuré un temps de déclin court de la polarisation circulaire de la PL de l'exciton libre FX_A . D'après 3.3 et 3.4.3, nous avons établi $\tau_{FX}^s \leq 10$ ps.

Ainsi, nous pouvons interpréter la grande dépendance en température de la polarisation circulaire détectée au niveau de l'exciton piégé comme une conséquence du quasi-équilibre des distributions de population entre les états libres et liés. Quand la température augmente, un électron et le trou du complexe "piégé" peuvent gagner suffisamment d'énergie pour être libérés sous la forme d'un exciton libre. Dans la phase libre, l'exciton perd très efficacement son orientation de spin de sorte que lorsqu'il est piégé à nouveau, l'électron et le trou constituant l'exciton ont perdu leur orientation de spin initiale. Ce mécanisme, seul, peut rendre compte de la forte dépendance en température observée sur la Figure 3.14.

3.5.2 Modèle prenant en compte la dissociation des excitons piégés

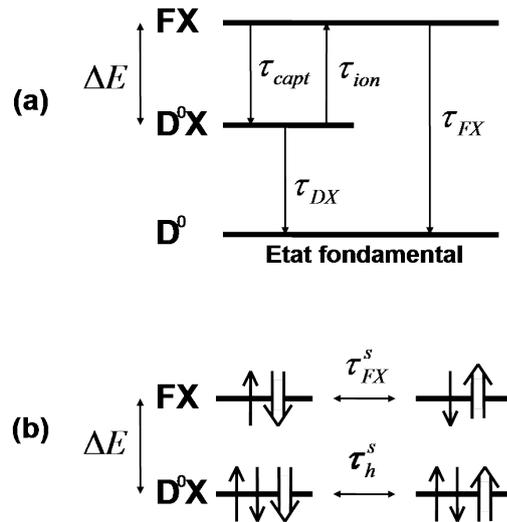


FIG. 3.15 – Représentation schématique (a) des états d'énergie et des temps associés aux transitions entre ces différents niveaux et (b) des états de spin associés à chacun des niveaux.

Pour avoir une meilleure description du mécanisme présenté ci-dessus, nous avons utilisé un modèle simple à partir d'équations aux populations permettant la description de l'évolution en fonction du temps et de la température des populations des excitons libres et piégés ainsi que de leur polarisation de spin.

Une représentation schématique des niveaux considérés dans le modèle est donnée sur la Figure 3.15 : en (a), sont représentés les niveaux d'énergie considérés ainsi que les temps associés aux transitions entre ces différents niveaux ; en (b) sont représentés les états de spin associés à chacun des niveaux. Pour simplifier, nous n'allons pas discriminer les états

excitoniques optiquement et non-optiquement actifs (états brillants et états noirs, respectivement). Les deux niveaux ($J=\pm 1$ et $J=\pm 2$) sont supposés dégénérés devant l'écart en énergie entre excitons libres et excitons piégés. Les temps caractéristiques du niveau FX sont donc des temps effectifs pour les deux types d'excitons libres.

La densité de population de l'exciton libre n_{FX} peut s'écrire comme la somme des densités d'excitons de spin effectif $|+1\rangle$, $|+2\rangle$, $|-1\rangle$, $|-2\rangle$. Puisque l'on confond les états brillants et noirs, on considèrera $n_+ = n_{+1} + n_{+2}$ et $n_- = n_{-1} + n_{-2}$. Ainsi, $n_{FX} = n_+ + n_-$. La densité de spin effectif s'écrira : $S_{FX} = n_+ - n_-$. La polarisation circulaire résultante sera donnée par le ratio S_{FX}/n_{FX} . De la même manière, les densités de population et de spin effectif de l'exciton piégé (resp. n_{DX} et S_{DX}) peuvent s'écrire comme la somme et la différence, respectivement, des densités d'excitons piégés dont le spin est donné par celui du trou : $n_{DX,\uparrow}$ et $n_{DX,\downarrow}$.

Nous allons ensuite considérer que la densité de porteurs injectés est faible comparée à la densité de donneurs. Cela est confirmé par les mesures sous excitation non résonante en fonction de la puissance d'excitation, présentées au paragraphe 3.2.2.2. L'augmentation linéaire en fonction de la puissance d'excitation (entre 0.05 et 5 mW) de l'intensité totale de PL sur le niveau $D_2^0 X_A$ pour l'échantillon I et $D^0 X_A$ pour l'échantillon II tend à montrer que les études menées ici à $P_{exc}=0.5$ mW se font en régime de faible injection de porteurs. Ceci est d'autant plus assuré que l'excitation quasi-résonante de l'exciton piégé via un de ces états excités réduit considérablement l'absorption et donc la densité d'excitons photogénérés. Le modèle ne nécessite donc pas de prendre en compte une éventuelle saturation des niveaux D^0 .

Pour simplifier encore le modèle, nous avons supposé la photogénération des porteurs directement résonante sur le niveau $D^0 X_A$. Les équations du modèle s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \dot{n}_{FX} = -\left(\frac{1}{\tau_{FX}} + \frac{1}{\tau_{capt}}\right)n_{FX} + \frac{1}{\tau_{ion}} \frac{N_{FX}}{N_D} n_{DX} \\ \dot{n}_{DX} = -\left(\frac{1}{\tau_{DX}} + \frac{1}{\tau_{ion}} \frac{N_{FX}}{N_D} n_{DX}\right)n_{DX} + \frac{1}{\tau_{capt}} n_{FX} \end{cases} \quad (3.2)$$

$$\begin{cases} \dot{S}_{FX} = -\left(\frac{1}{\tau_{FX}^s} + \frac{1}{\tau_{FX}} + \frac{1}{\tau_{capt}}\right)S_{FX} + \frac{1}{\tau_{ion}} \frac{N_{FX}}{N_D} S_{DX} \\ \dot{S}_{DX} = -\left(\frac{1}{\tau_h^s} + \frac{1}{\tau_{DX}} + \frac{1}{\tau_{ion}} \frac{N_{FX}}{N_D}\right)S_{DX} + \frac{1}{\tau_{capt}} S_{FX} \end{cases} \quad (3.3)$$

où τ_{FX} (τ_{DX}) est le temps de recombinaison intrinsèque de l'exciton libre (piégé). τ_{FX}^s et τ_h^s sont les temps de relaxation de spin de l'exciton libre et du trou localisé, respectivement. Comme nous ne distinguons pas les excitons libres "brillants" des excitons "noirs" pour réduire le nombre de paramètres d'ajustement, nous avons considéré ici la relaxation des excitons libres comme une relaxation en bloc de l'exciton, caractérisée par le temps

τ_{FX}^s . Les temps de capture et de dissociation sont notés τ_{capt} et τ_{ion} , respectivement (voir Fig. 3.15 (a)). N_D est la densité de niveaux D^0 et N_{FX} la densité d'états d'excitons libres.

Pour résoudre analytiquement le système global, nous allons faire l'hypothèse que le temps de capture de l'exciton libre est plus rapide que le temps de dissociation des excitons piégés. Dans ces conditions, la densité de population d'excitons libres et leur densité de spin sont directement gouvernées par celles sur les niveaux donneur. Le court transitoire correspondant à la capture des excitons libres n'est donc pas résolu par le modèle. La Figure 3.8 du paragraphe 3.2.2.3 illustre ce mécanisme, en comparant l'évolution temporelle de l'intensité totale de PL de l'exciton libre et piégé pour les deux échantillons en fonction de la température. Comme nous l'avons mentionné, le déclin de PL sur FX_A est modélisé par une loi bi-exponentielle, où le premier temps donne une bonne approximation du temps de capture ($\tau_{capt} \sim 15$ ps) et le deuxième temps correspond directement au déclin monoexponentiel de la PL détectée sur l'exciton piégé, avec $\tau_{DX} \sim 60$ ps (échantillon I) et $\tau_{DX} \sim 160$ ps (échantillon II).

Dans ces conditions, nous pouvons donc écrire pour l'exciton libre :

$$n_{FX} \sim \frac{1}{\tau_{ion} \tau_{FX} + \tau_{capt}} \frac{N_{FX}}{N_D} n_{DX} \quad (3.4)$$

$$S_{FX} \sim \frac{1}{\tau_{ion} \tau_{FX}^s + \tau_{capt}} \frac{N_{FX}}{N_D} S_{DX} \quad (3.5)$$

En injectant les Equations 3.4 et 3.5 dans les Equations 3.2 et 3.3, nous obtenons un système d'équations différentielles du premier ordre pour décrire les densités de populations et de spin effectif de l'exciton piégé. Leurs temps caractéristiques τ_{DX}^{PL} et τ_{DX}^s sont extraits et ont pour expression :

$$\frac{1}{\tau_{DX}^{PL}(T)} \sim \frac{1}{\tau_{DX}} + \frac{1}{\tau_{ion}(T)} \left(1 - \frac{\tau_{FX}}{\tau_{FX} + \tau_{capt}} \right) \frac{N_{FX}(T)}{N_D} \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{\tau_{DX}^s(T)} \sim \frac{1}{\tau_h^s} + \frac{1}{\tau_{ion}(T)} \left(\frac{\tau_{FX}^s}{\tau_{FX}^s + \tau_{capt}} - \frac{\tau_{FX}}{\tau_{FX} + \tau_{capt}} \right) \frac{N_{FX}(T)}{N_D} \quad (3.7)$$

Dans une approche simplifiée, la densité d'états équivalente d'excitons libres N_{FX} peut s'écrire : $N_{FX}(T) = 2 \left(\frac{\pi M^* k T}{h^2} \right)^{3/2}$ avec $M^* = 0.85 m_0$, masse effective de l'exciton [14]. Ensuite, comme l'énergie de séparation entre les excitons libres et piégés est $\Delta E \sim 15$ meV dans l'échantillon I et 13 meV dans l'échantillon II, la dissociation des excitons piégés est thermiquement activée via l'absorption de phonons acoustiques. On peut alors supposer que τ_{capt} et τ_{ion} sont reliés par la relation : $\tau_{ion} = \tau_{capt} \exp(\Delta E / k_B T)$.

La procédure de modélisation est la suivante. Les temps de recombinaison de l'exciton piégé sont directement extraits des déclins de PL dans les conditions d'analyse ($E_{exc} < FX_A$)

à $T=1.7$ K. On trouve $\tau_{DX} \sim 60$ ps pour l'échantillon I et $\tau_{DX} \sim 160$ ps pour l'échantillon II. Comme déjà mentionné, nous avons déterminé $\tau_{capt} \sim 15$ ps pour les deux échantillons par le premier temps de déclin de PL sur l'exciton libre. Nous considérerons que ce temps de capture reste valable pour décrire les expériences réalisées sous conditions quasi-résonantes.

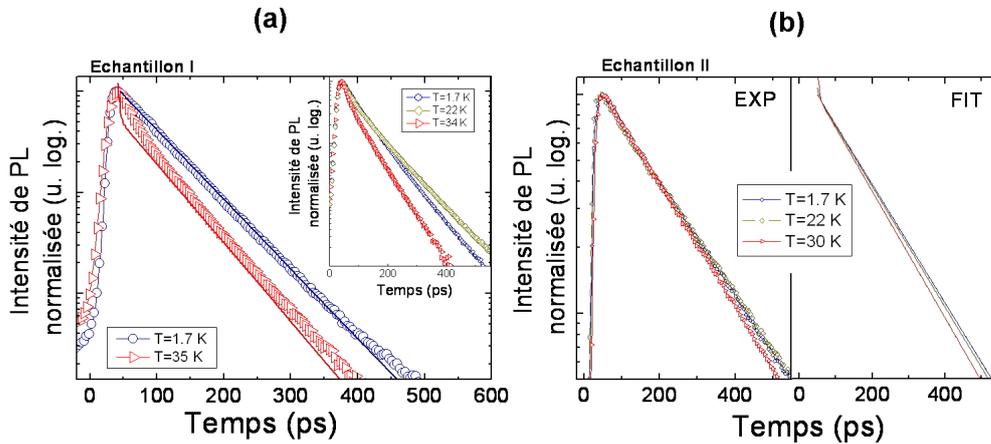


FIG. 3.16 – Evolution temporelle de l'intensité totale de PL en fonction de la température (a) Echantillon I; (b) Echantillon II. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements réalisés à partir du modèle décrit au paragraphe 3.5.2.

En utilisant l'Equation 3.6, nous avons modélisé l'évolution temporelle de l'intensité totale de PL sur l'exciton piégé en fonction de la température. Les seuls paramètres d'ajustement sont τ_{FX} et N_D . Pour les deux échantillons, un très bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes d'ajustement est trouvé pour $\tau_{FX} < 50$ ps et $N_D \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Cette dernière valeur est acceptable au regard de la densité de dopants n résiduels sur l'échantillon I mesurée par effet Hall.

A noter sur l'échantillon I qu'un raffinement supplémentaire pourrait être envisagé pour mieux décrire l'évolution en fonction de la température de l'intensité de PL sur $D_2^0 X_A$ étant donné la présence d'une autre famille d'excitons piégés, notée $D_1^0 X_A$. Comme celle-ci se trouve plus proche en énergie des états libres, elle est ionisée pour une température inférieure à celle nécessaire pour ioniser $D_2^0 X_A$. Les porteurs de $D_1^0 X_A$ ainsi ionisés contribuent alors à la population sur $D_2^0 X_A$. C'est ce que l'on constate sur les courbes de l'encart de la Figure 3.16 où les temps de luminescence sur $D_2^0 X_A$ sont plus longs. Pour des raisons de simplicité et pour réduire le nombre de paramètres dans notre modèle, nous n'avons pas pris en compte ce canal, d'ailleurs uniquement présent dans l'échantillon I.

Enfin, nous avons utilisé le même jeu de paramètres pour décrire la dépendance en température de la dynamique de la polarisation circulaire de l'exciton piégé, en utilisant

l'Equation 3.7. Les seuls paramètres supplémentaires sont le temps de relaxation du spin de l'exciton libre et le temps de vie de spin du trou τ_h^s . Comme le montre la Fig. 3.14, un très bon accord entre les résultats expérimentaux et les courbes d'ajustement est trouvé pour les deux échantillons avec $\tau_{FX}^s \sim 1$ ps (ce qui est toutefois inférieur à ce nous avons mesuré) et surtout en considérant τ_h^s comme indépendant de la température dans la gamme 1.7 - 35 K. La localisation du trou dans le potentiel du donneur rendrait son orientation de spin que très peu sensible à la température dans la gamme considérée. A partir du modèle, nous trouvons $\tau_h^s \sim 350$ ps et ~ 100 ps pour l'échantillon I et II, respectivement. Ces valeurs de τ_h^s sont d'ailleurs confirmées par les expériences réalisées à T=1.7 K. A cette température, la dissociation des excitons piégés est très peu probable et ainsi la valeur expérimentale mesurée de τ_{DX}^s correspond directement à τ_h^s .

Les différences entre les deux mesures sur la couche de ZnO épitaxiée et sur l'échantillon de ZnO massif peuvent être attribuées à la présence de contraintes résiduelles en compression dans la couche épitaxiée [61]. Cela aurait pour effet réduire le mélange d'états de trou dans les bandes de valence A et B et de rallonger le temps de relaxation de spin du trou, comme il a été montré par Baylac *et al.* sur des puits quantiques de GaAs/AlGaAs et InGaAs/GaAs [82].

Ces expériences de pompage optique orienté sur les excitons piégés, menées à différentes températures, démontrent l'effet de la dissociation des excitons piégés sur la dynamique de la polarisation de la PL. Le temps de relaxation de spin du trou localisé reste constant dans la gamme de température analysée, mais la polarisation circulaire de PL détectée sur D^0X_A diminue. Cela ne peut s'expliquer que par la rapide dépolarisation en spin de l'exciton libre.

3.6 Cohérence de spin du trou localisé sous champ magnétique transverse

Dans le paragraphe précédent, nous avons mesuré le temps de relaxation de spin du trou localisé dans ZnO en l'absence de champ magnétique. Ce temps est souvent appelé dans la littérature le temps de relaxation de spin *longitudinal* T_1 . Nous allons nous intéresser désormais au temps de relaxation de spin *transverse*, aussi appelé temps de cohérence de spin T_2 , relatif à la présence d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la direction de propagation de la lumière, choisie selon l'axe de croissance \vec{c} des échantillons [83].

L'application d'un champ magnétique transverse B_x permet la levée de dégénérescence des états de l'exciton piégé et donc des états de trou $|\uparrow\rangle_z$ et $|\downarrow\rangle_z$ pour donner deux nouveaux

états propres $|\uparrow\rangle_x$ et $|\downarrow\rangle_x$ tels que :

$$|\uparrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_z + |\downarrow\rangle_z) \quad \text{et} \quad |\downarrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_z - |\downarrow\rangle_z),$$

séparés en énergie par l'écart Zeeman : $\Delta E = g_h \mu_B B_x$. En excitant avec un laser polarisé circulairement σ^+ suivant la direction de croissance (Oz), et dont la largeur spectrale est plus grande que ΔE , nous photogénérons l'état $|\uparrow\rangle_z$ qui n'est plus état propre du système. La superposition cohérente des états propres $|\uparrow\rangle_x$ et $|\downarrow\rangle_x$ ainsi créée va évoluer au cours du temps, générant des oscillations de population sur les états $|\uparrow\rangle_z$ et $|\downarrow\rangle_z$, appelées battements quantiques de spin [84, 85].

Une vision semi-classique de ce phénomène consiste à considérer que le spin des trous précesse autour du champ magnétique, passant périodiquement de l'état $|\uparrow\rangle_z$ à l'état $|\downarrow\rangle_z$. Cela se traduit au niveau du signal de photoluminescence résolu en temps, par une émission de PL successivement polarisée σ^+ puis σ^- . La période des battements induits sur la polarisation de la luminescence résultante est donnée par $T = \hbar/\Delta E$.

Ce type d'expériences donne donc accès à (i) la mesure du facteur de Landé des porteurs considérés, ici les trous localisés sur les complexes d'excitons piégés à un donneur, et (ii) la mesure du temps de cohérence de spin T_2 (correspondant au temps de cohérence de la superposition des états $|\uparrow\rangle_x$ et $|\downarrow\rangle_x$).

La définition du temps de cohérence de spin doit être précisée ici. Comme nous venons de le voir, la présence d'un champ magnétique transverse (ici selon (Ox)) modifie les états propres du système et induit une anisotropie des temps de relaxation de spin agissant sur les composantes du vecteur spin \vec{S} dans les directions *parallèle* ou *perpendiculaire* au champ magnétique. On parle alors de temps de relaxation de spin *longitudinal*, noté T_1 , ou transverse, noté T_2 , respectivement. Le premier temps concerne le temps de relaxation des populations des états $|\uparrow\rangle_x$ et $|\downarrow\rangle_x$ vers les populations d'équilibre tandis que le deuxième temps concerne le temps de déphasage entre ces états, ou encore le temps de perte de cohérence de spin.

La mesure des temps de cohérence de spin du trou dans des structures semiconductrices III-V (à base de puits quantiques de GaAs par exemple) a été réalisée il y a plusieurs années par spectroscopie de PL résolue en temps ou par spectroscopie pompe-sonde par rotation Kerr. Des temps de cohérence de trou de l'ordre de quelques centaines de picosecondes ont été mesurés [86, 87, 88]. En revanche, la mesure de la cohérence de spin de trou dans ZnO n'a jamais été réalisée et, à notre connaissance, de manière plus générale dans des semiconducteurs II-VI. La principale difficulté réside en effet dans le fait que la structure

wurtzite de ce type de semiconducteurs donne des facteurs de Landé transverses de trou g_h très faibles, et ce autant pour la bande A que pour la bande B. Par ailleurs, une difficulté supplémentaire s'ajoute dans le cas de ZnO du fait que la mesure du temps de cohérence de spin de trou libre par rotation Kerr nécessiterait des échantillons au dopage p conséquent et stable, ce qui reste un défi dans ZnO.

Nous avons donc analysé la polarisation circulaire due à la polarisation de spin du trou localisé dans des complexes d'excitons piégés, en présence d'un champ magnétique transverse. Les conditions d'excitation restent les mêmes que celles présentées auparavant où l'énergie d'excitation est choisie résonante sur un état excité d'un complexe d'exciton piégé à un donneur neutre. On verra que les résultats en champ magnétique sont fortement influencés par le passage via cet état excité. Par ailleurs, ces mesures apportent une caractérisation supplémentaire de la nature de cet état excité.

3.6.1 Résultats expérimentaux

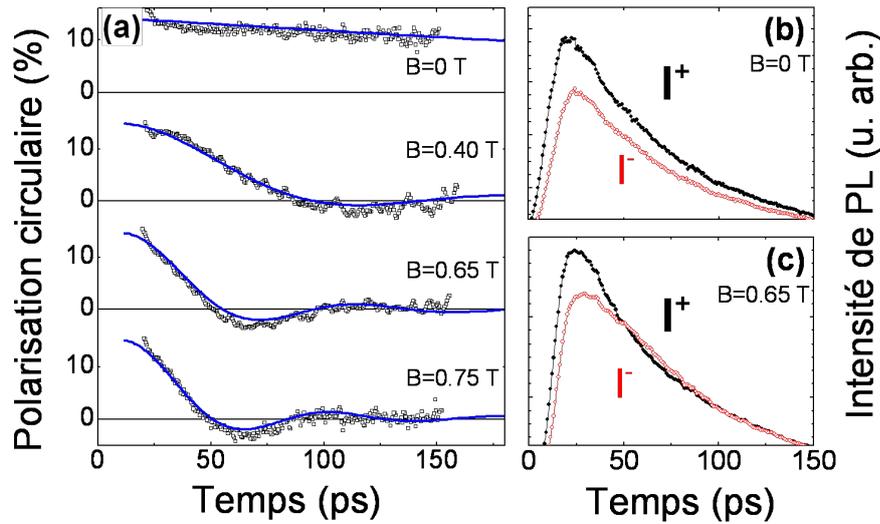


FIG. 3.17 – (a) Evolution temporelle de la polarisation circulaire détectée sur $D_2^0X_A$ pour différentes valeurs de champ magnétique; Evolution temporelle des composantes de la luminescence co-polarisée (I^+) et contre-polarisée (I^-) par rapport à l'excitation σ^+ pour (b) $B=0$ et (c) $B=0.65$ T - Echantillon I, $E_{exc}=3.370$ eV, $E_{det}=3.359$ eV, $T=16$ K.

Les conditions d'excitation restent les mêmes que celles présentées auparavant : pour l'échantillon I (pour l'échantillon II), l'énergie d'excitation est choisie résonante sur un état excité $D_2^*X_A$ (D^*X_A) du complexe d'exciton piégé à un donneur neutre $D_2^0X_A$ (D^0X_A) sur lequel la polarisation circulaire de la luminescence est analysée. L'énergie d'excitation est donc $E_{exc}=3.370$ eV ($E_{exc}=3.371$ eV) et l'énergie de détection est $E_{det}=3.359$ eV ($E_{det}=3.361$ eV).

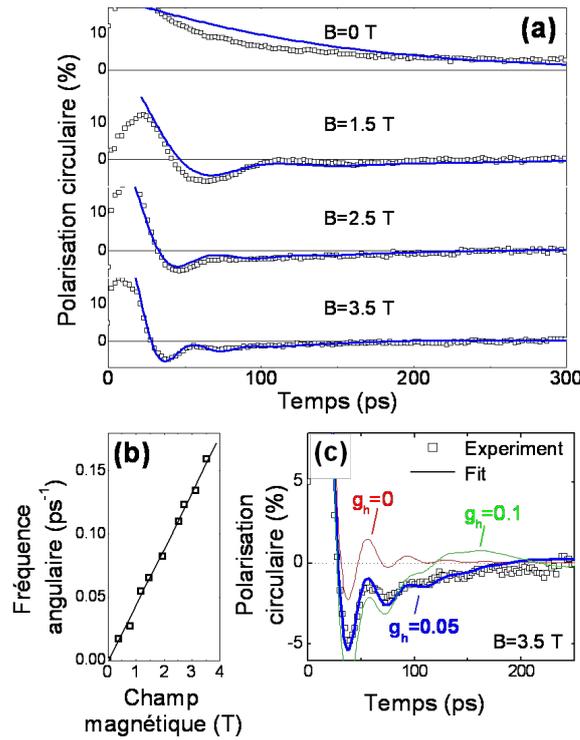


FIG. 3.18 – (a) Evolution temporelle de la polarisation circulaire détectée sur $D^0 X_A$ pour différentes valeurs de champ magnétique; (b) Dependance de la fréquence de battement en fonction du champ magnétique. La courbe en trait plein est une régression linéaire (c) Mise en évidence de l'impact de la valeur de g_h sur les courbes d'ajustement de l'évolution temporelle de la polarisation circulaire à $B=3.5$ T. Echantillon II, $E_{exc}=3.371$ eV, $E_{det}=3.361$ eV, $T=1.7$ K.

Lorsqu'un champ magnétique transverse est appliqué, le déclin des composantes de luminescence I^+ et I^- est fortement modifié, comme montré sur les Figures 3.17(b) et (c). Nous observons des oscillations sur la polarisation circulaire qui viennent des oscillations sur les composantes de luminescence I^+ et I^- en décalage de phase relatif de π . Pour réduire les incertitudes sur la détermination des facteurs de Landé g résultants, nous avons enregistré l'évolution temporelle de la polarisation de la PL pour différentes valeurs de champ magnétique pour les deux échantillons. Les résultats sont reportés sur les Figures 3.17 et 3.18. La température est de 16 K pour l'échantillon I et de 1.7 K pour l'échantillon II; l'application d'un champ magnétique jusqu'à 3.5 T pour l'échantillon II ayant requis l'utilisation des bobines supraconductrices (cf paragraphe 2.1.4.2 du Chap. 2).

Nous remarquons, dans un premier temps, que la pulsation observée dans les deux échantillons dépend linéairement de la valeur du champ magnétique (voir Fig. 3.18 (b) pour l'échantillon II). Nous trouvons $g \sim 1.2$ pour l'échantillon I et $g \sim 0.5$ pour l'échantillon II. Ensuite, nous remarquons une asymétrie dans les oscillations de la polarisation circulaire

de la PL dans l'échantillon II sous fort champ magnétique. Cela suggère la présence d'une seconde fréquence de battements, difficile à résoudre. Cette deuxième pulsation n'est pas détectable sur l'échantillon I, probablement à cause du plus faible taux de polarisation circulaire initial limitant l'observation de battements quantiques de spin à de faibles valeurs de champs magnétiques uniquement ($B < 0.75$ T).

3.6.2 Discussions

Nous soulignons ici que les battements observés ne proviennent pas de la précession de spin des électrons puisque la pulsation des battements est nettement plus petite que la pulsation $\omega_e = g_e \mu_B B / \hbar$, déjà observée dans des couches épitaxiées de ZnO dopé n , avec $g_e = 1.96$ [61, 62].

Les facteurs de Landé transverses du trou g_h dans les complexes d'excitons piégés dans ZnO ont déjà été étudiés par des expériences magnéto-optiques stationnaires de très grande précision. Dans ce type d'expériences, l'écart énergétique induit par effet Zeeman entre les deux états de trou [14, 60, 68] est mesuré spectralement. Ces analyses montrent que la valeur de g_h , quel que soit le complexe excitonique étudié, se trouve dans la gamme $g_h \sim 0.08 \pm 0.04$ [68]. Or, une si faible valeur de g_h ne devrait nous permettre d'observer des battements quantiques de spin de trou que sous forts champs magnétiques transverses. Pourtant, dans l'échantillon I, nous observons des battements pour des valeurs de champ magnétique à partir de 0.4 T, donnant un facteur de Landé de l'ordre de 1.2. Ceci nous conduit à envisager alors le rôle de l'état excité $D^* X_A$ du complexe d'exciton piégé dans lequel il est initialement photogénéré.

Des expériences de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence (PLE) sous champ magnétique ont été réalisées par Gutowski *et al.* dans ZnO [79]. Les auteurs ont trouvé plusieurs séries de pics de résonance pour les raies d'excitons piégés. Ils trouvent notamment une résonance à environ ~ 10 - 15 meV au-dessus de l'état fondamental de l'exciton piégé détecté à 3.360 eV, dont les facteurs de Landé résident dans la gamme 1.2-1.9, en fonction de la résonance considérée et de l'échantillon analysé. Ceci est donc en accord avec les résultats que nous avons obtenus sur l'échantillon I. On note, cependant, que Gutowski *et al.* ont décrit le complexe excitonique à 3.360 eV comme piégé à un niveau accepteur. Or, ceci a été démenti plus récemment par le même type d'expériences [60, 80]. Ces derniers auteurs ont en effet démontré que les complexes excitoniques sont en fait associés à des niveaux de type donneur, ce qui paraît plus approprié à la nature du dopage résiduel dans ZnO de type n .

Nous allons maintenant discuter la nature de l'état excité $D^* X_A$. Meyer *et al.* ont ré-

ce qui a récemment démontré l'existence d'une corrélation entre les raies associées à l'exciton piégé sur un donneur neutre et les raies associées à l'exciton piégé sur un donneur ionisé [89]. L'exciton piégé sur un donneur ionisé D^+X se situe à $\sim 10-12$ meV au-dessus de l'état fondamental de D^0X c'est-à-dire dans la même gamme d'énergie que l'état excité considéré dans nos expériences. Cependant, comme D^+X est constitué d'un électron et d'un trou piégé dans le potentiel du donneur ionisé D^+ , la forte interaction d'échange électron-trou ($\delta_0 \sim 4.7$ meV dans ZnO [29]) devrait rendre insensible le niveau D^+X aux faibles valeurs de champ magnétique que nous avons appliquées [85].

Un état excité de D^0X construit avec l'état triplet de la paire d'électrons peut également être envisagé. Pourtant, cette fois encore, l'interaction d'échange qui s'exprime entre la paire d'électrons et le trou empêche l'observation de battements quantiques sous faible champ magnétique transverse.

La solution la plus probable serait donc que l'état excité D^*X_A soit lié à un état excité de trou dans le complexe excitonique. C'est d'ailleurs ce qu'ont observé Puls *et al.* dans CdS [90]. En effet, les auteurs ont étudié les états excités des excitons piégés sur des impuretés neutres par PLE dans des monocristaux de CdS. Ils trouvent que l'état excité D^*X est constitué d'une paire d'électrons dans un état singulet et d'un trou dans un état excité.

3.6.3 Modélisation des battements de spin de trou sous champ magnétique transverse

Nous avons utilisé un modèle d'équations aux populations pour caractériser plus quantitativement l'évolution en fonction du temps et du champ magnétique de la polarisation circulaire détectée au niveau des excitons piégés D^0X_A . Pour cela, nous avons considéré à la fois les densités de population et de spin de l'état fondamental de ces complexes mais également celles de son état excité D^*X_A puisque c'est sur cet état que les excitons sont d'abord photogénérés.

La Figure 3.19 illustre schématiquement le mécanisme considéré. L'excitation laser d'énergie $\hbar\omega$ polarisée σ^+ est résonante sur les états excités d'excitons piégés D^*X_A . Toutes les transitions $D^0 + \hbar\omega \rightarrow D^*X_A$ sont équiprobables. Nous allons supposer que le trou du complexe excitonique D^*X_A se trouve sur un état excité. Cet état présente un facteur de Landé g_{h^*} et un temps de cohérence de spin τ_s^* . Le complexe relaxe ensuite vers son état fondamental D^0X_A avec un temps caractéristique τ_c . Nous supposons que cette relaxation d'énergie n'induit pas de modification de l'état de spin des trous [91]. Ensuite, l'état D^0X_A est caractérisé par le facteur de Landé du trou g_h , le temps de re-

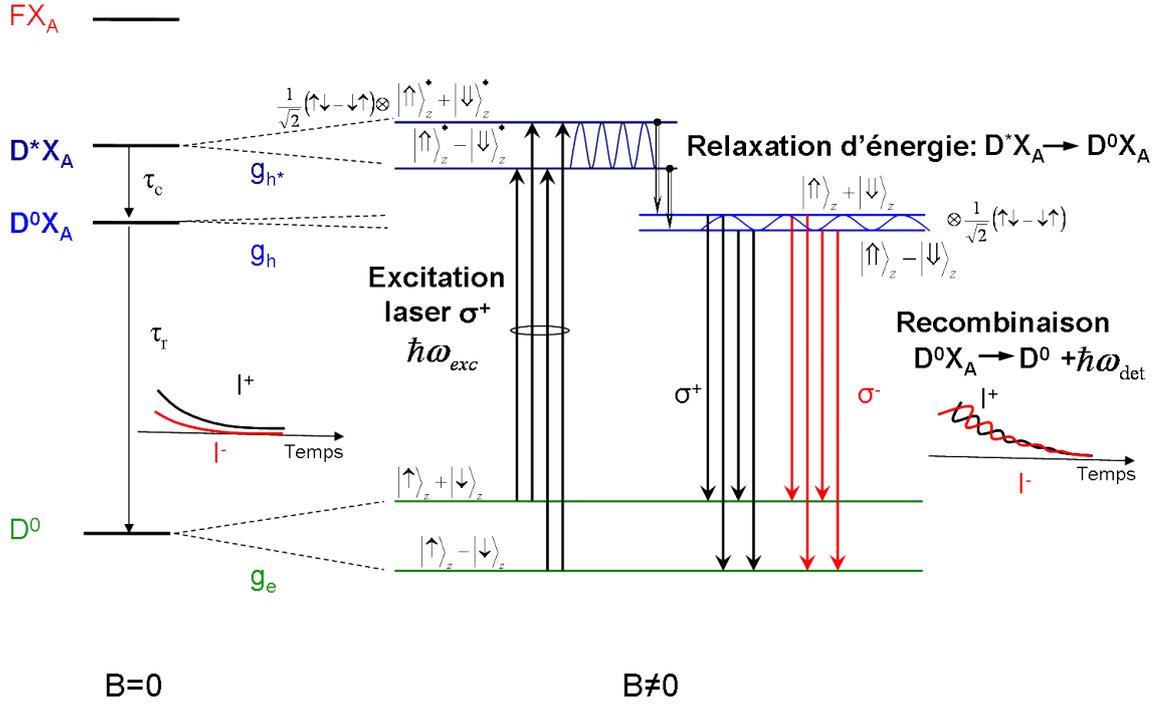


FIG. 3.19 – Représentation schématique des états d'énergie et des transitions prises en considération dans le modèle présenté au paragraphe 3.6.3.

combinaison radiative τ_r et le temps de cohérence de spin du trou sur l'état fondamental τ_s .

Nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} \dot{n}^* = -\frac{n^*}{\tau_c} \\ \dot{n} = \frac{n^*}{\tau_c} - \frac{n}{\tau_r} \\ \dot{\vec{S}}^* = \vec{\Omega}^* \wedge \vec{S}^* - \vec{S}^* \left(\frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_s^*} \right) \\ \dot{\vec{S}} = \vec{\Omega} \wedge \vec{S} + \frac{\vec{S}^*}{\tau_c} - \vec{S} \left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_r} \right) \end{cases} \quad (3.8)$$

où n (n^*) est la population sur le niveau fondamental (excité) de l'exciton piégé et \vec{S} (\vec{S}^*) est le vecteur pseudo-spin de l'exciton sur le niveau fondamental (excité) de l'exciton piégé. Ω et Ω^* sont les fréquences de précession de l'état fondamental et de l'état excité du trou. Dans un champ magnétique transverse tel que $\vec{B} = (B, 0, 0)$, ces fréquences de précession sont données par : $\Omega^{(*)} = g_{h^{(*)}} \mu_B B / \hbar$.

Dans un souci de simplicité, le temps de cohérence de spin sur l'état excité τ_s^* sera négligé puisque nous le supposons plus long que le temps de relaxation τ_c . Le modèle développé dans le paragraphe 3.5.2 n'est pas à prendre en considération ici puisque le taux de dissociation de l'exciton piégé est négligeable aussi bien à $T=1.7$ K qu'à $T=16$ K.

La direction de croissance (Oz) est choisie comme axe de quantification. Les expériences

de pompage optique orienté ne donnent alors accès qu'à la projection de spin selon la direction de croissance, S_z . Le système d'équations différentielles est résolu analytiquement et se réduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} n(t) = \frac{n^*(0)}{1 - \frac{\tau_c}{\tau_r}} \left(e^{-\frac{t}{\tau_r}} - e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right) \\ S_z^*(t) = S_z^*(0) e^{-\frac{t}{\tau_c}} \cos \Omega^* t \\ S_z(t) = \frac{S_z^*(0)}{\left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_s} - \frac{\tau_c}{\tau_r}\right)^2 + \tau_c^2 (\Omega^* - \Omega)^2} \left[\begin{array}{l} \left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_s} - \frac{\tau_c}{\tau_r}\right) \left(e^{-\left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_r}\right)t} \cos \Omega t - e^{-\frac{t}{\tau_c}} \cos \Omega^* t \right) \\ -\tau_c (\Omega^* - \Omega) \left(e^{-\left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_r}\right)t} \sin \Omega t - e^{-\frac{t}{\tau_c}} \sin \Omega^* t \right) \end{array} \right] \end{array} \right. \quad (3.9)$$

Par souci de simplicité, nous avons fixé $S^*(0)=15\%$ ($S^*(0)=22\%$) pour prendre directement en compte les pertes d'orientation de spin pendant les processus de génération/capture des excitons dans l'échantillon I (échantillon II).

La procédure d'ajustement est la suivante. D'abord, le temps de relaxation d'énergie τ_c et le temps de recombinaison radiative τ_r sont directement donnés par le temps de montée et le temps de déclin de l'intensité totale de PL de l'exciton piégé dans l'état fondamental à $B=0$. Nous trouvons $\tau_c \sim 35ps$ pour les deux échantillons et $\tau_r=60$ ps pour l'échantillon I et $\tau_r=160$ ps pour l'échantillon II. Nous avons vérifié que l'application d'un champ magnétique ne modifie pas ces valeurs.

Les paramètres d'ajustement restants sont : le temps de relaxation τ_c , les deux facteurs de Landé g_{h^*} et g_h ainsi que le temps de cohérence de spin τ_s du trou dans l'état fondamental. A champ magnétique nul, τ_s correspond directement au temps de relaxation de spin longitudinal T_1 du trou sur l'état fondamental. Il est mesuré en considérant le déclin monoexponentiel de la polarisation circulaire défini par $P_c \sim \exp(-t/\tau_s)$ à $B=0$. On trouve pour l'échantillon I, $\tau_s \equiv T_1=350$ ps et pour l'échantillon II, $\tau_s=100$ ps. Comme nous l'avons mentionné plus haut, à $B \neq 0$, le vecteur pseudo-spin \vec{S} précesse toujours dans le plan perpendiculaire au champ magnétique. Donc, τ_s correspond au temps de cohérence de spin du trou T_2 . Un raffinement supplémentaire au modèle pourrait être introduit pour rendre compte de la probable anisotropie du temps de cohérence de spin du trou [92] due au fait que les directions (Oy) et (Oz) ne sont pas équivalentes pour des raisons de symétrie de la maille cristalline de ZnO. Par souci de simplicité, nous considérerons $\tau_s \equiv T_2$ comme le temps moyen entre les temps de cohérence de spin dans les directions (Oy) et (Oz).

Puisque les battements quantiques mesurés sur l'état fondamental de l'exciton piégé sont dominés par les battements engendrés par le facteur de Landé g_{h^*} du trou excité, l'amortissement des oscillations est déterminé en partie par τ_c correspondant au temps de relaxation de l'état excité vers l'état fondamental. Ainsi, la dépendance du déclin de la

polarisation circulaire avec le champ magnétique sur les Figures 3.17 and 3.18 n'est donc pas due à la dépendance en champ magnétique de τ_s . Elle est simplement reliée à la nature particulière des processus de photogénération/relaxation des excitons sur les niveaux donneurs. Nous n'aurons donc pas une bonne précision sur la détermination du paramètre τ_s .

Pour l'échantillon I, les battements quantiques ne sont observés qu'à faible champ magnétique ($B < 1$ T sur Fig. 3.17). La contribution de g_h peut alors être considérée comme négligeable. Un bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes d'ajustement est atteint pour $g_{h^*} = 1.25 \pm 0.02$ et τ_s dans la gamme 100 ps - 350 ps.

L'ajustement des battements quantiques de spin du trou pour l'échantillon II, observés pour des valeurs de champ magnétique plus élevées ($B > 1.5$ T), démontre que les deux facteurs de Landé du trou, de son état excité g_{h^*} et de son état fondamental g_h , doivent être pris en compte. A faible champ magnétique ($B < 1$ T), le rôle de g_h est négligeable comme dans l'échantillon I. En revanche, à plus fort champ magnétique ($B > 1$ T), il est à prendre en compte pour pouvoir ajuster correctement l'évolution temporelle de la polarisation circulaire sur D^0X_A . La Figure 3.18(c) met en évidence l'impact de la valeur de g_h lorsque le champ magnétique est égal à $B = 3.5$ T. La contribution des battements quantiques de spin de l'état fondamental de trou est mise en évidence par l'asymétrie des oscillations de la polarisation circulaire par rapport à 0. Cette dernière nécessite également un temps de vie de spin du trou sur le niveau fondamental relativement long, ce qui permet d'extraire une valeur de τ_s avec plus de précision. Ainsi, les paramètres g_{h^*} , g_h et τ_s sont extraits avec une bonne précision de ces ajustements sur l'échantillon II. On trouve : $g_{h^*} = 0.55 \pm 0.02$, $g_h = 0.05 \pm 0.02$ et τ_s dans la gamme 80 ps - 100 ps.

La différence entre les deux valeurs mesurées de g_{h^*} peut s'expliquer par la grande sensibilité de la structure électronique au type de complexe D^0X_A considéré. La présence de contrainte résiduelle, la nature chimique du donneur considéré et les contributions des différentes raies excitoniques doivent avoir une influence conséquente sur l'environnement électronique de la fonction d'onde de trou. Par ailleurs, la contribution de la bande de valence B doit aussi jouer un rôle non négligeable. Tout ceci est d'ailleurs corroboré par le fait que des valeurs assez différentes pour le temps de relaxation de spin du trou ont été mesurées dans les deux échantillons.

3.7 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté, dans un premier temps, la mesure de la relaxation rapide du spin de l'exciton libre. Une interprétation possible du principal mécanisme de relaxation se base sur la force de l'interaction d'échange électron-trou à longue portée dans ZnO qui couple les états de spin de l'exciton brillant. Toutefois, ces considérations qualitatives appellent à des développements théoriques adaptés à la structure wurtzite de ZnO.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'étude de propriétés de polarisation de la luminescence d'excitons piégés dans le potentiel d'impuretés de type donneur. De par la structure électronique de tels complexes, nous avons une mesure directe des propriétés de spin du trou localisé. Dans des conditions d'excitation quasi-résonante, nous avons ainsi mesuré le temps de relaxation de spin du trou localisé qui est de l'ordre de quelques centaines de picosecondes à basse température.

L'analyse de l'influence de l'énergie d'excitation sur le degré de polarisation circulaire a permis de mettre en évidence un état excité du complexe par lequel le pompage optique orienté du trou est assuré. Ce pompage s'est avéré inefficace lorsque l'énergie d'excitation est résonante avec le niveau des excitons libres. Ceci montre que la polarisation de spin de l'exciton libre est perdue avant sa capture sur les donneurs.

Ceci est confirmé par l'analyse de l'effet de la température sur la dynamique de polarisation des complexes d'excitons piégés. Le temps de déclin de la polarisation décroît très rapidement lorsque la température augmente de 1.7 K à 35 K. La modélisation de cet effet via un système d'équations aux populations illustre comment la dissociation des excitons piégés entraînée par l'augmentation de la température provoque une rapide dépolarisation du spin des trous de par leur passage par les états de la phase libre.

L'application d'un champ magnétique transverse, dans les mêmes conditions d'excitation, a permis d'extraire le temps de cohérence de spin du trou localisé qui semble se situer autour de 100 ps. Le facteur de Landé transverse de trou est également extrait de la mesure de la période des battements quantiques de spin du trou avec une bonne précision.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives pour compléter l'étude des propriétés de spin des porteurs dans ZnO. Dans un premier temps, l'étude d'échantillons fortement dopés n devrait conduire à mesurer le temps de relaxation de spin du trou libre, par photoluminescence résolue en temps, comme il a déjà été fait sur des puits quantiques de GaAs fortement dopé n [82]. Cela devrait conduire à mettre en évidence l'effet de la localisation

sur l'allongement éventuel du temps de relaxation de spin du trou. Ensuite, l'utilisation de la technique de spectroscopie de type pompe-sonde par effet Kerr permettrait de mesurer le temps de relaxation du spin de l'électron résident dans les complexes d'excitons piégés une fois que l'exciton a recombiné [93]. Comme il a été démontré dans le cas de l'électron libre [61], on s'attend à mesurer un temps de relaxation de spin de l'électron localisé bien plus long que celui du trou.

Ensuite, la maîtrise de la croissance de nanostructures à base de ZnO devrait permettre d'explorer les effets de confinement sur les propriétés de spin dans ZnO. Un premier axe de recherche sur les puits quantiques est envisagé dans le laboratoire. Les effets du champ piézoélectrique devront alors être évalués [94]. L'étude de nanostructures telles que des nanobâtonnets synthétisés par voie chimique disponibles au Laboratoire de Chimie et de Coordination offre également des perspectives intéressantes.

Enfin, les résultats encourageants obtenus sur la dynamique de spin dans les structures à base de ZnO devraient motiver le développement de calculs théoriques sur les mécanismes de relaxation de spin des porteurs.

Chapitre 4

Dynamique de spin dans des nanostructures de GaN cubique

Contents

4.1	Généralités sur GaN	88
4.1.1	Pourquoi GaN?	88
4.1.2	GaN cubique	89
4.1.3	Propriétés de spin des structures à base de GaN : état de l'art . . .	90
4.2	Dynamique de spin dans GaN cubique massif	96
4.2.1	Echantillon de GaN cubique massif	96
4.2.2	Signal de réflectivité différentielle	99
4.3	Dynamique de spin de l'exciton dans des boîtes quantiques de GaN/AlN cubique	100
4.3.1	Echantillon de boîtes quantiques auto-organisées	100
4.3.2	Alignement optique des excitons dans les boîtes quantiques de GaN cubique	103
4.3.3	Dynamique de spin de l'exciton	112
4.4	Perspectives	116
4.4.1	Dynamique de spin dans des puits quantiques GaN/AlN cubique . .	116
4.4.2	Dynamique de spin dans un ensemble de boîtes quantiques de In-GaN/GaN wurtzite	124
4.5	Conclusions	128

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur l'étude des propriétés de spin dans des structures à base de GaN.

Comme pour ZnO dont les résultats ont été présentés dans le chapitre précédent, la motivation initiale pour l'étude des propriétés de spin dans ce semiconducteur à grande énergie de bande interdite réside dans la faible valeur de l'interaction spin-orbite ($\Delta_{SO} \sim 17$ meV dans GaN contre 340 meV dans GaAs). Ceci permet d'envisager de mesurer des temps de relaxation de spin d'électron beaucoup plus longs que dans les structures très étudiées à base de (In)GaAs. La forte énergie de liaison de l'exciton et l'intérêt technologique de plus en plus important de GaN et des nanostructures associées (laser bleu, LEDs blanches pour l'éclairage, etc...) ont également été des arguments importants pour entreprendre les études exposées dans ce chapitre sur les propriétés de spin de l'exciton dans des structures à base de GaN.

Nous aborderons plus en détails dans la première partie de ce chapitre les aspects généraux qui ont motivé cette étude et nous ferons une revue des principaux résultats, peu nombreux, déjà publiés dans ce domaine.

Les échantillons de GaN cubique nous ont été fournis par S. Founta et H. Mariette de l'équipe "Nanophysique et Semiconducteurs" du CEA et de l'Institut Néel de Grenoble. Plusieurs types de structures ont été analysées, nous permettant d'étudier l'effet éventuel du confinement sur la dynamique de spin de l'exciton. Ainsi, des expériences ont été réalisées sur des échantillons de GaN cubique massif, à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de P. Gilliot et M. Gallart. Ces expériences seront présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Dans un troisième temps, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur des boîtes quantiques auto-organisées de GaN/AlN cubique seront exposés. Il s'agit des résultats les plus importants de ce chapitre. Nous mettrons en évidence en particulier le blocage de la relaxation de spin de l'exciton à température ambiante.

Nous aborderons, pour finir ce chapitre, les deux principales perspectives de ce travail. Une étude récente de puits quantiques de GaN/AlN cubique nous amène à confirmer nos résultats sur les boîtes quantiques étant donné la probable localisation des excitons dans les rugosités d'interface. Des résultats préliminaires sur des échantillons de boîtes quantiques de InGaN/GaN wurtzite fournis par le laboratoire de recherche Sharp Europe seront également présentés.

4.1 Généralités sur GaN

4.1.1 Pourquoi GaN ?

Comme la plupart des semiconducteurs, les semiconducteurs nitrures (InN, GaN, AlN) ont été étudiés depuis les années 70 mais ils n'ont suscité un regain d'intérêt qu'assez récemment [95]. Leur potentiel d'applications est conséquent notamment dans le domaine de l'optoélectronique. En effet, avec des énergies de bande interdite allant de 0.7 eV pour InN jusqu'à 6.3 eV pour AlN, ces matériaux permettent de couvrir toute la gamme spectrale allant du proche infra-rouge à l'ultra-violet (UV). Cependant, la réalisation de tels dispositifs a été fortement ralentie par la difficulté à maîtriser leurs conditions de croissance et leur dopage de type p .

Ce n'est qu'à partir de 1993 et la réalisation de la première diode électroluminescente bleue à base de GaN et de InGaN par l'équipe de Nakamura de l'entreprise japonaise Nichia Chemical Industries [96, 97] que les efforts de recherche sur ces matériaux et leurs dispositifs ont été relancés. Avec l'émergence de dispositifs optoélectroniques fiables et l'extension de leur gamme d'émission du bleu à l'UV, des applications diverses et multiples sont envisagées, pour des marchés aussi conséquents que celui de l'affichage lumineux, de l'éclairage et de la signalisation, du stockage de données, de la détection en biologie ou encore de la stérilisation. Toutefois, plusieurs difficultés demeurent : le dopage p reste assez peu efficace et la croissance de ces matériaux s'avère délicate du fait de l'absence de substrat adapté. Ces matériaux présentent en effet des densités de défauts cristallins et de dislocations très élevées, autour de 10^8 à 10^{10} cm^{-2} , soit deux ou trois ordres de grandeur supérieurs aux densités dans les filières type Si ou GaAs [98].

Outre leurs applications pour l'optoélectronique, les matériaux semiconducteurs à base de GaN offrent des perspectives intéressantes pour l'électronique de spin. Tout comme pour ZnO dont les propriétés électroniques sont comparables à celles de GaN, un important effort de recherche a été dédié à l'étude de GaN comme semiconducteur magnétique dilué (DMS) [57, 99] et références incluses. Dans le même temps, la forte énergie de liaison de l'exciton et le faible couplage spin-orbite dans GaN et ses hétérostructures associées permettent d'envisager la manipulation de spins électroniques ou excitoniques. Les progrès récents en terme de croissance et de compréhension de la physique de ces matériaux ont contribué à l'essor de cette thématique. En effet, l'élaboration de nanostructures telles que des boîtes quantiques auto-organisées à base de GaN permet d'étudier l'effet du confinement des porteurs et de la réduction de l'influence des défauts sur les propriétés de spin.

Nous allons montrer dans ce chapitre que les propriétés excitoniques de GaN sous fort

confinement quantique permettent aujourd'hui d'envisager la manipulation des propriétés de spin à température ambiante. Ces résultats contrastent avec ceux obtenus sur des structures à base de GaAs ou InAs qui nécessitent en général un fonctionnement à très basses températures [2].

4.1.2 GaN cubique

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes principalement intéressés aux structures à base de GaN en phase cubique (blende de zinc ZB). Pourtant, la phase wurtzite (WZ) étant la plus stable thermodynamiquement, c'est sur elle que porte la plupart des travaux sur les nitrures. Elle présente cependant une limitation majeure du point de vue des propriétés électroniques qui rend l'étude des propriétés de spin très délicate.

Au sein d'un même matériau nitrure de structure wurtzite, co-existent des polarisations spontanée et piézoélectrique qui altèrent sa structure électronique. En effet, la symétrie de la structure wurtzite entraîne que, dans une maille cristalline, les barycentres des charges négatives et positives ne sont pas confondus. Chaque maille est donc le siège d'un dipôle électrostatique spontané, ce qui se traduit au niveau macroscopique par la présence d'une polarisation macroscopique spontanée, orientée selon l'axe \vec{c} du cristal. Ensuite, dans le cas d'une hétérostructure d'orientation selon $[0001]$, toute contrainte dans le plan induit une déformation supplémentaire de la maille qui est à l'origine d'une polarisation piézoélectrique macroscopique. Elle est également orientée selon l'axe \vec{c} et son intensité est donnée par la valeur des coefficients piézoélectriques qui, dans GaN sont un ordre de grandeur supérieur à ceux des autres semiconducteurs usuels. Ces polarisations piézoélectriques induisent la formation de plans de charges aux interfaces ; dans des hétérostructures, ceci donne lieu à un champ électrique interne de quelques $MV.cm^{-1}$ [100, 101]. Celui-ci influe dramatiquement sur les propriétés électroniques et optiques des puits ou des boîtes quantiques. D'une part, il sépare les fonctions d'onde de l'électron et du trou, ce qui réduit leur recouvrement et donc l'efficacité des transitions optiques. D'autre part, il décale les énergies des transitions optiques vers les basses énergies par l'intermédiaire de l'effet Stark quantique confiné (QCSE).

Pour supprimer les effets liés aux polarisations piézoélectrique et spontanée, plusieurs alternatives sont possibles :

- La première consiste à faire croître les matériaux nitrures wurtzites en orientation non polaire. Ainsi, les directions $[11\bar{2}0]$ ou $[1\bar{1}00]$ s'avèrent être des directions de plus grande symétrie et il a été démontré que les effets tels que l'effet Stark quantique confiné sont supprimés [102, 103, 104]. Toutefois, un problème majeur se pose pour nos expériences de pompage optique orienté. Ces directions dites "non polaires" fixent

l'axe \vec{c} dans le plan de croissance de l'échantillon. Les règles de sélection présentées en 1.2.1 dans le chapitre 1 imposeraient de réaliser des expériences en excitant les échantillons par la tranche ; dans des conditions d'excitation quasi-résonante, il s'agit d'expériences très difficiles à réaliser.

- Une deuxième alternative résulte de la possibilité de faire croître les nitrures en phase blende de zinc si le substrat utilisé présente lui aussi cette structure. Du fait de la plus haute symétrie de la maille cristalline de type blende de zinc, il n'y a pas de polarisation spontanée dans le matériau. De plus, une déformation biaxiale ne dissocie pas les barycentres des charges négatives et positives : il n'y a donc pas non plus de polarisation piézoélectrique. L'absence de champ électrique interne a bien été mise en évidence dans des boîtes quantiques GaN/AlN [105]. Cependant, la phase wurtzite étant plus stable, de nombreuses inclusions hexagonales vont se former en cours de croissance dégradant la qualité de la couche cubique. C'est la raison pour laquelle les structures épitaxiées en phase ZB sont en général de qualité cristalline nettement moins bonne que celles réalisées en phase WZ. C'est toutefois la solution que nous avons retenue pour nos expériences de pompage optique orienté même si à l'heure actuelle, très peu d'équipes au monde maîtrisent l'élaboration de structures à base de GaN en phase ZB de bonne qualité [106, 107, 34, 108, 109].
- Une troisième voie peut consister à réduire la taille des hétérostructures en phase wurtzite, en réduisant par exemple la hauteur des boîtes quantiques pour limiter les conséquences du champ électrique interne. Nous verrons dans le dernier paragraphe de ce chapitre les études menées sur ce type de boîtes quantiques conçues à base de InGaN/GaN wurtzite.

4.1.3 Propriétés de spin des structures à base de GaN : état de l'art

Les publications portant sur l'analyse des propriétés de spin dans des structures semiconductrices à base de GaN ou de InGaN sont plus nombreuses que celles consacrées à ZnO. Leur nombre reste cependant très limité devant l'importante littérature accessible pour les autres semiconducteurs III-V.

Comme déjà énoncé plus haut, GaN présente d'intéressantes perspectives pour l'électronique de spin. Avec une faible énergie de couplage spin-orbite (17 meV contre 340 meV dans GaAs), on peut s'attendre à ce que le temps de relaxation de spin de l'électron soit plus long que dans les structures à base de GaAs. Ceci a en effet été prévu par Krishnamurthy *et al.* qui ont étudié de manière comparative les temps de vie de spin de l'électron dans GaAs et GaN massifs, tout deux en phase blende de zinc [110, 112]. Leur modèle se

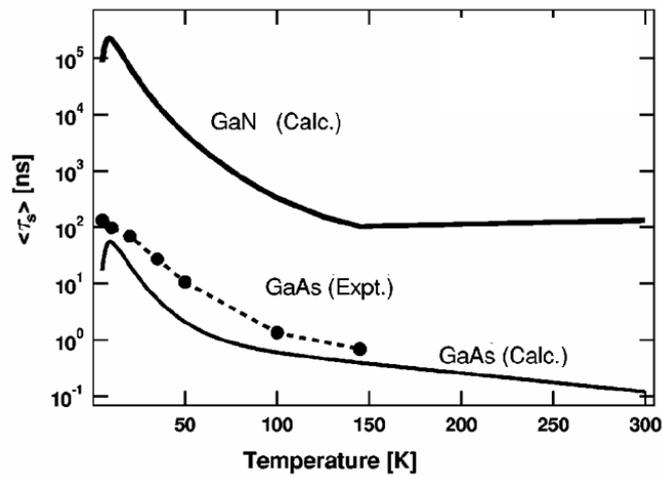


FIG. 4.1 – Evolution théorique du temps de relaxation de spin moyen τ_s des électrons en fonction de la température dans GaAs et GaN en phase blende de zinc pour une concentration d'électrons injectés $n_e = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, d'après [110].

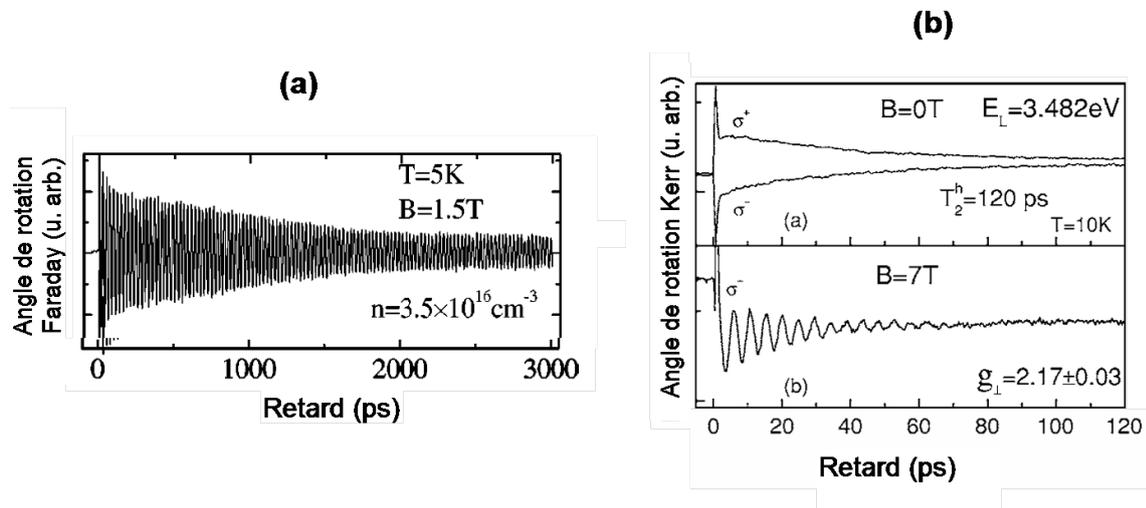


FIG. 4.2 – (a) Evolution temporelle du signal de rotation Faraday à $T=5 \text{ K}$ sur un échantillon de GaN wurtzite dopé n, d'après [111]; (b) Evolution temporelle du signal de rotation Kerr à 10 K sur un échantillon de GaN wurtzite dopé p, d'après [86].

base sur un calcul de bandes utilisant le hamiltonien dans l'approche des liaisons fortes à longue portée obtenu à partir de pseudopotentiels empiriques. Ces calculs montrent que des temps de relaxation de spin de l'électron de deux à trois ordres de grandeur supérieurs à ceux dans GaAs sont attendus (Fig. 4.1). Ceci s'explique principalement du fait que l'interaction spin-orbite est réduite (principalement au niveau de l'anion N) et que la densité d'états dans la bande de conduction est plus importante.

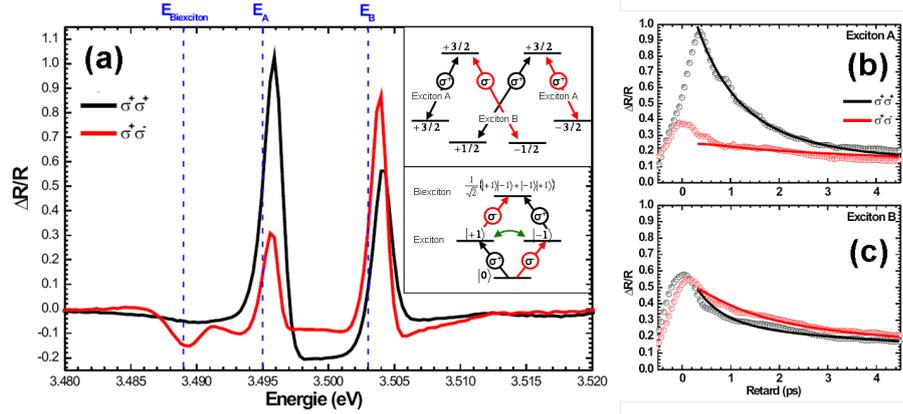


FIG. 4.3 – (a) Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée par rapport au faisceau de pompe polarisé σ^+ , pour un retard de 1 ps, à $T=10$ K sur un échantillon de GaN wurtzite non intentionnellement dopé, d'après [73]. Les lignes verticales en pointillé indiquent les positions des excitons sur les spectres de réflexion linéaire; (b)-(c) Evolution temporelle du signal de réflectivité différentielle détecté au niveau de l'exciton A et B, respectivement.

D'un point de vue expérimental, Beschoten *et al.* ont mesuré la dynamique de spin des électrons dans des couches épitaxiées de GaN wurtzite dopé n par une technique de spectroscopie résolue en temps par rotation Faraday [111]. Des temps de cohérence de spin électronique T_2^* de ~ 20 ns ont été mesurés à $T=20$ K, comme le montre la Figure 4.2(a).

En revanche, pour ce qui concerne la dynamique de spin du trou, le faible couplage spin-orbite et les masses effectives presque identiques dans les bandes de valence de trous lourds et de trous légers devraient conduire à une relaxation de spin du trou rapide [112]. Le temps de relaxation de spin du trou a été mesuré expérimentalement dans du GaN wurtzite dopé p par des expériences de rotation Kerr résolue en temps [86]. Les auteurs mesurent la précession de spin des trous en présence d'un champ magnétique transverse et trouvent un temps de cohérence de spin du trou $T_2^{h,*}$ de l'ordre de 120 ps à $T=10$ K (cf Fig. 4.2(b)). Ce temps est 10 fois plus court que celui des électrons. Cette décohérence rapide peut s'expliquer par le fort mélange des bandes de valence en $k \neq 0$.

Dans GaN wurtzite massif, le temps de relaxation de spin de l'exciton libre a également été mesuré, par des expériences de type pompe-sonde en réflectivité différentielle [71].

L'excitation est ajustée sur la transition de l'exciton A mais l'utilisation d'impulsions laser de 180 fs, correspondant à des impulsions de largeur spectrale de ~ 12 meV ne permet pas l'excitation sélective de l'exciton A seul ; la contribution de l'exciton B est donc ici non négligeable étant donné que les deux excitons sont séparés de 8 meV. Une polarisation de spin est cependant mesurée et donne des temps de relaxation de spin de l'exciton de 0.47 ps et 0.25 ps à $T=150$ K et $T=225$ K, respectivement. Ces temps sont inférieurs d'un ordre de grandeur à ceux mesurés sur d'autres semiconducteurs III-V dans cette gamme de température. Les auteurs considèrent que le principal mécanisme de relaxation de spin est de type Elliot-Yafet, assisté par diffusion sur les défauts, en densité importante dans la couche de GaN. Ishiguro *et al.* ont ensuite réalisé des expériences de réseau de spin induit sur une couche de GaN de haute qualité cristalline, à 4 K [72]. Ils mesurent des temps de relaxation de spin de l'exciton de l'ordre de 1 ps pour les deux excitons A et B sans pour autant pouvoir s'assurer de n'exciter sélectivement qu'un seul niveau excitonique. Les auteurs invoquent ici un mécanisme de relaxation de spin de type Bir-Aronov-Pikus (basé sur l'interaction d'échange électron-trou) pour rendre compte de la relaxation en bloc du spin de l'exciton.

Cette dernière interprétation est toutefois remise en cause par les résultats récents obtenus par Brimont *et al.* à l'IPCMS de Strasbourg [73] et présentés sur la Figure 4.3. Par des expériences de type pompe-sonde en réflectivité différentielle (*cf* 2.3), les auteurs ont pu exciter sélectivement le niveau de l'exciton A et résoudre spectralement le signal de réflectivité différentielle induit sur les excitons A et B. Dans les deux configurations de polarisation de la sonde, un signal induit sur les deux excitons à la fois est mis en évidence, ce qui ne peut se comprendre qu'en considérant le mélange des états de spin de trou dans la bande de valence en $k \neq 0$. Un signal lié à la transition induite exciton-biexciton apparaît également. Le processus de formation du biexciton est illustré sur l'insert de la Figure 4.3(a). Selon les règles de sélection de la formation d'un biexciton, un exciton de moment cinétique $|+1\rangle$ peut se combiner avec un photon de polarisation σ^- pour peupler l'état biexcitonique fondamental. Dans ce cas, un signal induit sur le biexciton est observé en configuration de polarisation pompe σ^+ -sonde σ^- . Une autre voie pour peupler l'état biexcitonique fondamental via l'absorption d'un photon de polarisation σ^+ peut s'ouvrir si le retournement en bloc du spin de l'exciton de l'état $|+1\rangle$ vers l'état $|-1\rangle$ s'opère. Dans ce cas, les populations excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ tendraient à s'égaliser et un signal induit au niveau du biexciton devrait apparaître en configuration de polarisation pompe σ^+ -sonde σ^+ . Or, ce signal induit n'apparaît pour aucun temporel, démontrant que la diminution de la population de l'état $|+1\rangle$ ne se fait pas majoritairement au profit de l'état $|-1\rangle$. La contribution des processus de relaxation des porteurs individuels au sein de l'exciton doit donc être prépondérante devant celle du retournement en bloc de l'exciton. Brimont *et al.*

trouvent les temps de relaxation de spin suivants : $\tau_e=15$ ps, $\tau_{h,A}=5$ ps et $\tau_{h,B}=1.5$ ps. Les auteurs notent que la forte densité de défauts dans les échantillons de GaN engendre un taux de collisions élevé qui contribue à coupler les différents états de spin de trous et serait donc à l'origine de la perte rapide de l'orientation de spin des porteurs individuels au sein de l'exciton.

De ces mesures, il est clair que le temps de relaxation de spin de l'exciton libre dans GaN WZ est très rapide, fortement influencé à la fois par le mélange des états de trou et par la forte densité de défauts dans les échantillons.

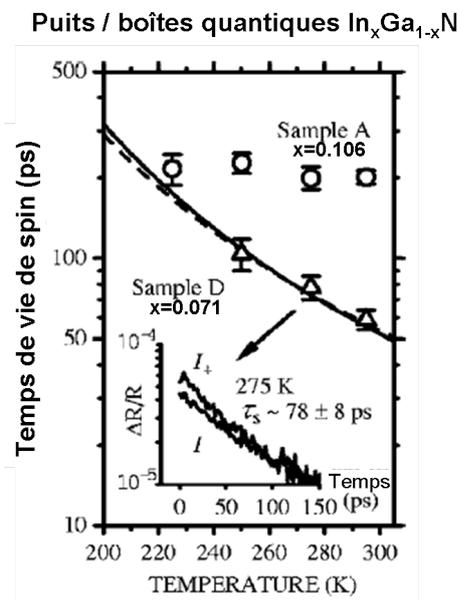


FIG. 4.4 – *Dépendance en température du temps de vie de spin pour deux échantillons de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (échantillon A, $x=0.106$ et échantillon D, $x=0.071$), d'après [113]. L'encart montre l'évolution temporelle du signal de réflectivité différentielle pour l'échantillon D à 275 K, pour une sonde $\text{co-}(I^+)$ et $\text{contra-}(I^+)$ polarisée par rapport à l'excitation σ^+ .*

Dans les nanostructures à base de nitrure wurtzite, peu d'études ont été réalisées. Elles portent essentiellement sur des puits quantiques à base de InGaN/GaN . Des temps de relaxation de l'exciton de l'ordre de 100 ps ont été mis en évidence par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps et par réflectivité différentielle [113, 114, 115]. Dans la référence [113], les auteurs montrent que l'introduction d'une fraction d'indium autour de 10 % conduit à la très forte localisation des excitons dans des boîtes quantiques d'interface. La dépendance en température du temps de relaxation de spin s'avère alors réduite, comme le montre la Figure 4.4. Toutefois, le rôle des fortes polarisations internes sur les propriétés de spin excitonique dans ces structures WZ n'est pas discuté par ces auteurs.

Comme nous l'avons vu, dans GaN ZB, ces polarisations sont en revanche négligeables. Cependant, la limitation du mode de croissance et de la qualité des échantillons a réduit considérablement le nombre d'études sur les propriétés de spin dans ce type de structures. Un seul travail a été publié à notre connaissance : Tackeuchi *et al.* ont réalisé des expériences de type pompe sonde en réflectivité sur un échantillon de GaN cubique massif [116]. La Figure 4.5 représente l'évolution temporelle de l'intensité de réflectivité mesurée pour les deux configurations de polarisation circulaire de la sonde, après une excitation σ^+ . Une polarisation de spin de 5 % sans déclin temporel mesurable ($T > 5$ ns) est mise en évidence mais sans pouvoir déterminer avec précision la nature des porteurs mis en jeu. La dynamique du signal de réflectivité donne toutefois une indication : un premier déclin rapide de l'ordre de 1.8 ps correspondrait à l'exciton en phase libre, le deuxième temps de l'ordre de 800 ps correspondrait à l'exciton piégé. La dépendance en température de cette polarisation de spin a également été analysée. Aucun déclin n'est mesuré jusqu'à 75 K dans la limite de la plage temporelle accessible (330 ps). Au-delà, les composantes de réflectivité co- et contre-polarisée par rapport à l'excitation sont superposées mais le faible taux de polarisation de départ (~ 5 %) empêche d'avoir une bonne précision sur les mesures à plus haute température.

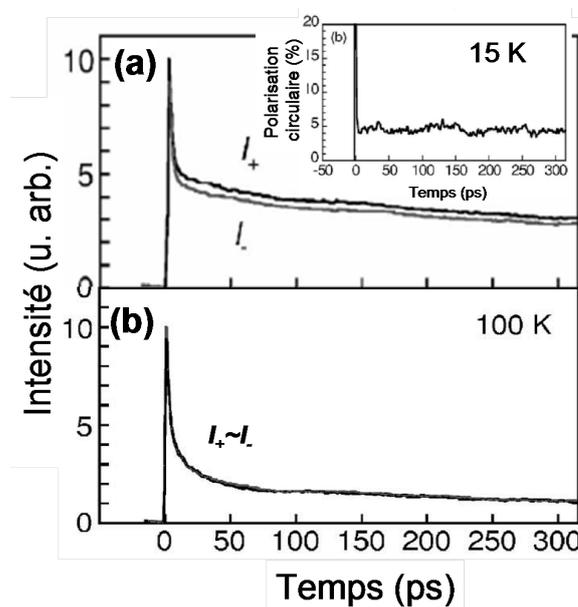


FIG. 4.5 – Evolution temporelle des composantes du signal de réflectivité co-polarisée (I_+) et contre-polarisée (I_-) par rapport à l'excitation σ^+ (a) à $T=15$ K, (b) à $T=100$ K. Encart : Evolution temporelle de la polarisation de spin résultante à $T=15$ K, d'après [116].

Pour finir, aucune étude n'a été réalisée à notre connaissance sur la mesure de la dynamique de spin dans des nanostructures à base de niture de phase cubique. Nous avons donc choisi dans ce travail de thèse d'analyser les propriétés de spin dans ce type de structures,

étant donné que (i) les théories prédisent des temps de relaxation de spin très longs ; (ii) les règles de sélection du pompage optique orienté et les mécanismes de relaxation de spin dans les matériaux de symétrie cubique sont parfaitement documentés et (iii) l'interprétation des résultats sera facilitée par l'absence de champ électrique interne.

Ce travail a surtout porté sur l'étude de boîtes quantiques auto-assemblées de GaN cubique mais nous avons aussi analysé une couche épitaxiée de GaN cubique. Nous verrons dans les perspectives de ce chapitre que nous avons aussi également mesuré les propriétés de spin d'un puits quantique de GaN/AlN ZB et de boîtes quantiques de InGaN/GaN wurtzite dans lesquelles le champ piézoélectrique interne est fortement réduit du fait de la petite taille des boîtes.

4.2 Dynamique de spin dans GaN cubique massif

Les premiers résultats obtenus sur la mesure de la dynamique de spin sur du GaN massif en phase cubique par Tackeuchi *et al.* sont prometteurs [116] mais la disparition brutale de la polarisation pour une température supérieure à 75 K est surprenante. Nous avons tenté de confirmer ces résultats par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps avec des impulsions laser picosecondes, ce qui nous aurait permis d'avoir une meilleure sélectivité spectrale. Cependant, le montage expérimental basé sur la détection par la caméra à balayage de fente nous empêche de réaliser des expériences en conditions d'excitation strictement résonante ou même ici quasi-résonante sur les niveaux excitoniques. Aussi, dans le cadre d'une collaboration scientifique avec l'équipe de Pierre Gilliot à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), nous avons utilisé la technique de spectroscopie de type pompe sonde en réflectivité, présenté au paragraphe 2.3 du chapitre 2

4.2.1 Echantillon de GaN cubique massif

4.2.1.1 Structure

Outre la métastabilité de la phase ZB qui introduit de nombreux défauts structuraux dans la couche, la principale difficulté pour faire croître un échantillon de GaN cubique de bonne qualité réside dans l'absence de substrats de paramètre de maille adapté. Des substrats de 3C-GaN ou 3C-AlN massifs ne sont pas encore disponibles, ce qui oblige à utiliser des pseudo-substrats de nature différente. Pour les échantillons analysés dans ce mémoire, le substrat utilisé est un pseudo substrat de SiC en phase 3C, de 5 μm d'épaisseur, qui présente le plus faible déaccord de maille avec les nitrures (+0.5% avec AlN et +3.2 %

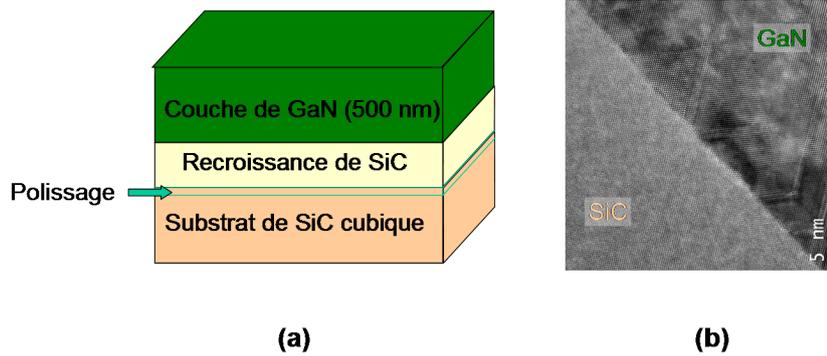


FIG. 4.6 – (a) Représentation schématique de la structure de l'échantillon de GaN massif S2506. (b) Image TEM de l'interface SiC/GaN, d'après [109].

avec GaN).

La structure complète de l'échantillon est schématisée sur la Figure 4.6. Pour améliorer la qualité de l'interface SiC/GaN, un polissage de la surface du substrat est effectué par la société NOVASiC, suivie d'une recroissance de $\sim 0.75 \mu\text{m}$. La couche de GaN est ensuite déposée sur une épaisseur de 500 nm. Si la qualité structurale de la couche de GaN est améliorée par le polissage du SiC, il s'avère qu'elle reste limitée à cause du désaccord de maille avec le substrat. La densité de défauts dans GaN ainsi engendrée se situe autour de quelques 10^6 cm^{-1} .

4.2.1.2 Caractérisation optique

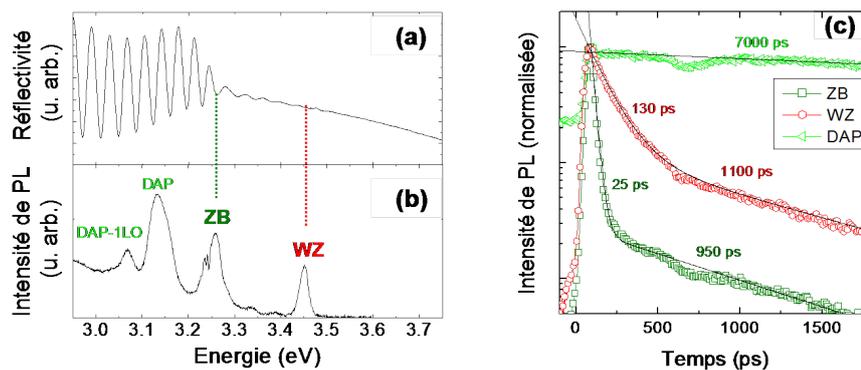


FIG. 4.7 – (a) Spectre de réflectivité; (b) spectre de photoluminescence; (c) Déclin de PL pour les énergies de détection identifiées en (b) - Echantillon de GaN massif S2506, $T=10 \text{ K}$.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2 du chapitre 2, la réalisation d'expériences de réflectivité optique permet de mettre en évidence les transitions optiques liées aux excitons en phase libre. Au même point de l'échantillon, nous avons aussi enregistré le spectre de photoluminescence de l'échantillon. Les spectres de réflectivité et de photoluminescence

sont donnés sur la Figure 4.7(a) et (b), respectivement.

Le spectre de réflectivité montre de fortes oscillations dues à des interférences de type Fabry-Pérot à l'intérieur du substrat de SiC. L'amplitude de ces oscillations s'atténue fortement à partir de 3.26 eV et elles disparaissent au-delà de 3.44 eV. Cela montre que l'absorption de la couche de GaN commence à partir de cette gamme spectrale. Toutefois, aucune signature marquée des positions d'absorption excitonique n'a pu être mise en évidence.

Comme nous le signalions plus haut, la phase blende de zinc de GaN est thermodynamiquement métastable. Cela conduit à l'introduction, pendant la croissance, de nombreux défauts d'empilement qui contribuent à l'inclusion de grains en phase wurtzite dans la couche. Ces inclusions peuvent induire localement des contraintes qui doivent probablement provoquer l'élargissement inhomogène des transitions excitoniques au niveau de la phase ZB.

La co-existence des phases ZB et WZ est confirmée sur les spectres de photoluminescence (Fig. 4.7(b)). Quatre pics principaux d'émission de PL sont observés parmi lesquels le travail réalisé dans les références [8, 117] nous permet d'identifier l'émission autour de 3.26 eV comme due à l'émission de la phase ZB et celle autour de 3.45 eV comme due à l'émission des inclusions de phase WZ. L'intensité relative de chacun des deux pics présente une importante inhomogénéité en fonction du point observé sur l'échantillon sans que nous ayons pu toutefois corrélérer une baisse d'intensité du signal de la phase WZ par une augmentation sur celle de la phase ZB. Les deux derniers pics, situés à 3.14 eV et 3.07 eV peuvent être liés à l'émission des transitions de paire donneur-accepteur (DAP) et à leur réplique de phonons LO (DAP-LO), respectivement.

Les temps de déclin de la PL au niveau de chaque pic sont donnés sur la Figure 4.7(c). Le déclin de la PL sur le pic d'émission de la phase ZB est de type bi-exponentiel avec un premier temps de ~ 25 ps et un deuxième de ~ 950 ps. De même, le déclin de PL au niveau du pic d'émission de la phase wurtzite est bi-exponentiel et présente des temps caractéristiques de 130 ps et 1100 ps. Le premier déclin rapide est attribué à l'émission des excitons libres tandis que le deuxième temps, plus long, correspondrait au temps de luminescence des excitons piégés. Comme nous l'avons vu, l'élargissement inhomogène des raies ne nous permet pas de discriminer spectralement l'émission des excitons libres et piégés. Nous remarquons ensuite que les temps mesurés sur la phase WZ sont plus longs que ceux sur la phase ZB émettant à plus basse énergie. D'autre part, nous n'observons pas un temps de montée significatif sur l'intensité de PL de la phase ZB. Nous n'avons donc pas de signature d'un transfert de porteurs entre les deux phases. Le déclin de PL au niveau

des transitions de paire donneur-accepteur est en revanche de type mono-exponentiel et beaucoup plus long, de l'ordre de 7 ns (la mesure est limitée par le taux de répétition des impulsions laser). Ceci confirme le caractère très localisé des porteurs impliqués dans l'émission à 3.14 eV.

La séparation spectrale de l'émission de ces deux phases nous permet d'envisager l'excitation sélective de chacune des deux phases, en particulier celle de la phase cubique.

4.2.2 Signal de réflectivité différentielle

Nous avons utilisé le montage de spectroscopie pompe-sonde en réflectivité présenté au paragraphe 2.3 pour étudier les propriétés de spin des excitons sur cet échantillon de GaN ZN massif.

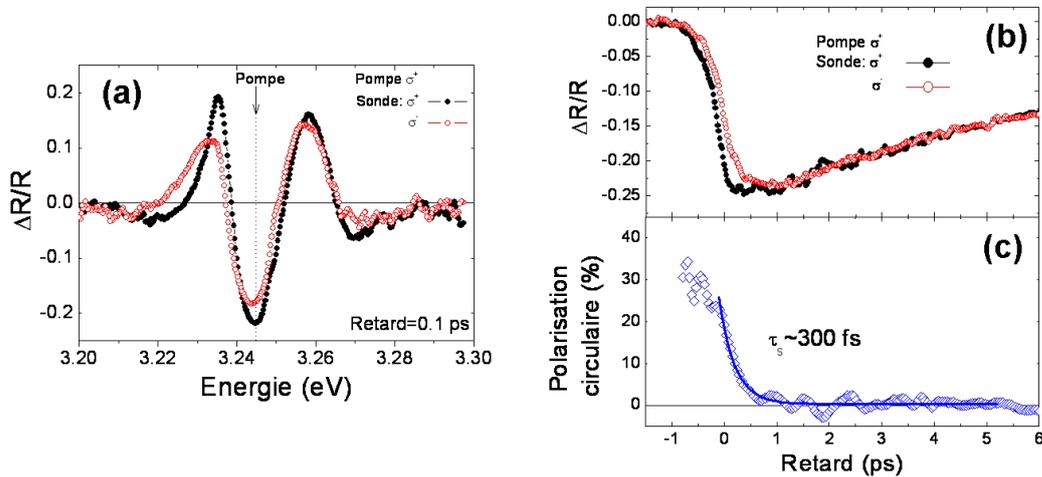


FIG. 4.8 – (a) Spectres de réflectivité différentielle de la sonde co-polarisée (●) et contra-polarisée (○) par rapport à l'excitation de l'impulsion pompe polarisée σ^+ pour un retard pompe-sonde de 0.1 ps - Echantillon S2506, $T=7$ K. Le trait en pointillé indique l'énergie d'excitation de la pompe $E_{exc}=3.245$ eV; (b) Évolution temporelle du signal de réflectivité différentielle à $E_{det}=E_{exc}$ 3.245 eV pour les configurations $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$; (c) Évolution temporelle de la polarisation circulaire résultante.

Pour polariser en spin les excitons libres ou piégés au niveau de la phase ZB, nous avons ajusté l'énergie d'excitation résonante avec le pic d'émission de la phase ZB telle que $E_{exc}=3.245$ eV. L'excitation pompe est polarisée circulairement σ^+ . La sonde, centrée à la même longueur d'onde, nous permet d'enregistrer simultanément les modifications du signal de réflectivité en fonction de sa polarisation, co- ou contra-polarisée par rapport à celle de la pompe.

La structure de réflectivité différentielle résultante est présentée sur la Figure 4.8(a). Malgré l'absence de structure sur le spectre de réflectivité linéaire, l'excitation par la pompe

est suffisamment intense pour provoquer un signal de réflectivité différentielle, sans toutefois pouvoir identifier la nature des transitions mises en jeu. En fonction de la polarisation de la sonde, l'amplitude du signal de réflectivité différentielle n'est pas la même. En effet, l'intensité du signal de $\Delta R/R$ est plus importante dans le cas où pompe et sonde sont co-polarisées, ce qui démontre bien qu'une population d'excitons polarisés en spin est créée.

L'évolution temporelle des signaux de réflectivité différentielle dans les cas où la sonde est co- ou contra-polarisée par rapport à l'impulsion pompe σ^+ est présentée sur la Figure 4.8(b). Le taux de polarisation circulaire résultant est également tracé (Fig. 4.8(c)). Un ajustement du taux de polarisation circulaire par une exponentielle décroissante nous permet d'extraire le temps de déclin de cette polarisation qui est de l'ordre de 0.3 ps. Ce temps de relaxation de spin de l'exciton est comparable au premier temps mesuré par Tackeuchi *et al.* sur GaN ZB [116] (*cf* Fig. 4.5).

Nous avons donc mis en évidence la relaxation rapide du spin de l'exciton dans des échantillons de GaN cubique massif à basse température. Cette étude reste préliminaire et nécessiterait une campagne d'investigation plus approfondie. Cependant, sans pouvoir identifier avec précision le principal mécanisme de relaxation mis en jeu, nous pouvons tout de même considérer la relaxation de spin comme étant principalement liée aux phénomènes de diffusion dépendants du vecteur k , très sensibles à la forte densité de défauts dans ces structures. De ce fait, nous avons choisi d'étudier des nanostructures dans lesquelles les porteurs sont localisés sous l'effet du confinement. Nous pouvons nous attendre à une réduction considérable de l'efficacité des mécanismes de relaxation et donc à mesurer des temps de relaxation de spin plus longs. Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à des échantillons de boîtes quantiques de GaN cubique dans lesquels les excitations électroniques sont localisées.

4.3 Dynamique de spin de l'exciton dans des boîtes quantiques de GaN/AlN cubique

4.3.1 Echantillon de boîtes quantiques auto-organisées

4.3.1.1 Elaboration de boîtes quantiques auto-organisées par transition Stranski-Krastanov

Le processus d'élaboration de structures à boîtes quantiques auto-organisées tire parti de la transition de Stranski-Krastanov qui se manifeste lors de la croissance cohérente d'un semiconducteur comme GaN sur un matériau de paramètre de maille plus faible comme AlN. Dans un premier temps, la couche de GaN est épitaxiée dans un régime de crois-

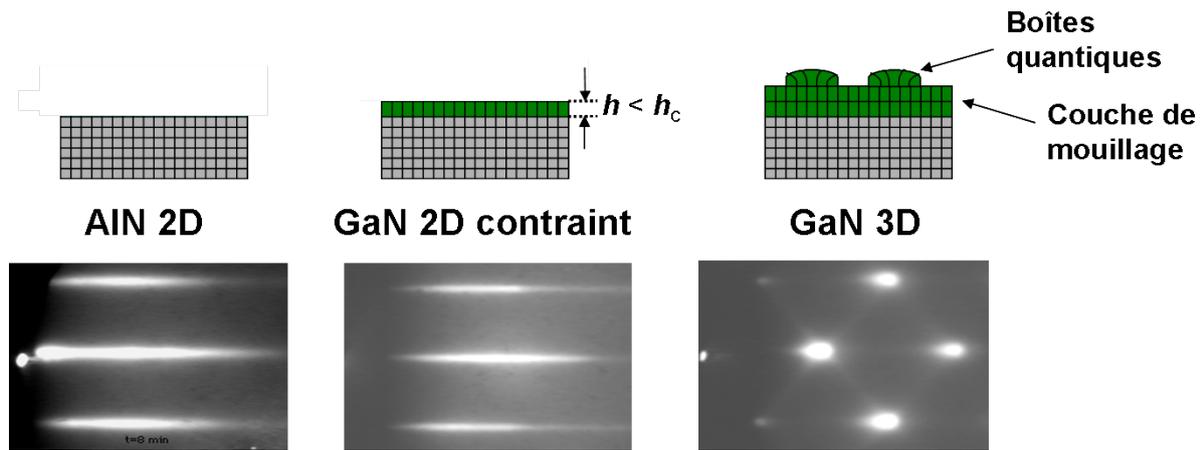


FIG. 4.9 – Schéma de principe de la croissance des boîtes quantiques auto-organisées de GaN par transition Stranski-Krastanov. Les images de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED) prises à chaque étape permettent de contrôler la transition entre la croissance bidimensionnelle de la couche de GaN et la croissance 3D sous forme de boîtes, d'après [34].

sance bidimensionnelle. Du fait du désaccord de maille entre GaN et AlN ($\Delta a/a$) de 2.7 %, cette couche est fortement contrainte en compression et emmagasine donc une importante énergie élastique. A partir d'une certaine épaisseur, dite "épaisseur critique", ($\sim 2-3$ monocouches pour GaN sur AlN), la couche de GaN relaxe ses contraintes. Dans le cas d'une relaxation élastique de l'énergie, contrôlée par les conditions de croissance, la croissance devient tridimensionnelle et conduit à la formation de boîtes quantiques cohérentes et localement relaxées. La dernière étape consiste à encapsuler les boîtes de GaN dans la matrice d'AlN pour stabiliser les boîtes et restaurer la planéité de la surface de l'échantillon.

4.3.1.2 Structure de l'échantillon analysé

La structure complète de l'échantillon (appelé S2328) est présentée sur la Figure 4.10. Il comporte 18 plans de boîtes de GaN dans des barrières d'AlN. A noter la présence d'un super-réseau amont de puits quantiques AlN/GaN (0.2 nm/5 nm) dans la couche tampon d'AlN. Il permet de limiter le nombre de dislocations traversant la structure. L'espacement entre les différents plans de boîtes est de l'ordre de 50 nm, ce qui permet d'exclure tout couplage électronique vertical entre les boîtes. Les boîtes sont intrinsèquement non dopées, présentent un diamètre moyen autour de 10-12 nm et une hauteur entre 1 et 2 nm. La densité de boîtes se situe autour de 10^{11} cm^{-2} . L'image prise par microscopie électronique en transmission de la Figure 4.10(b) montre que les boîtes s'alignent préférentiellement le long des fautes d'empilement, qui sont en densité importante dans cet échantillon.

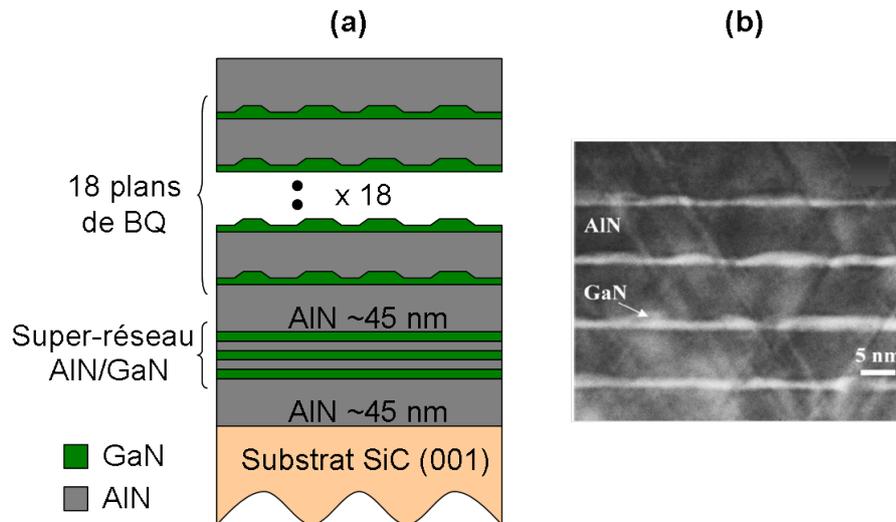


FIG. 4.10 – (a) Représentation schématique de la structure de l'échantillon S2328 de boîtes quantiques de GaN cubique; (b) Image TEM en coupe d'un échantillon similaire, d'après [34].

4.3.1.3 Caractérisation optique

La Figure 4.11 présente le spectre de PL des boîtes quantiques, intégré en temps, mesuré à $T=20$ K pour une excitation non-résonante à $E_{exc}=4.77$ eV ($\lambda_{exc}=260$ nm). L'émission du niveau fondamental des excitons est centrée autour de 300 nm / 4.15 eV. Elle présente une distribution gaussienne de largeur à mi-hauteur de 250 meV, qui résulte de l'élargissement inhomogène des énergies du niveau fondamental des excitons dû aux fluctuations de taille et de contrainte parmi l'ensemble des boîtes quantiques.

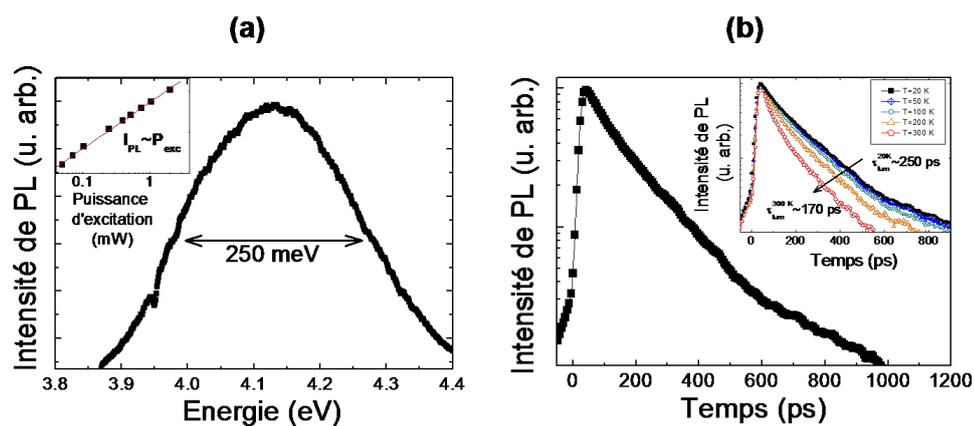


FIG. 4.11 – (a) Spectre de PL; Encart : Dépendance linéaire de l'intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation; (b) Evolution temporelle de l'intensité de PL détectée au pic de luminescence. Encart : Dépendance des temps de déclin avec la température. L'excitation laser est non résonante à $E_{exc}=4.77$ eV - Echantillon S2328, $T=20$ K.

Nous allons définir ici deux régimes d'excitation : le premier que l'on nommera "*excitation non-résonante*" correspond à une énergie du laser supérieure à l'énergie d'émission de l'ensemble des boîtes quantiques, $E_{exc} > 4.45$ eV comme sur la Figure 4.11. Cette énergie reste toutefois inférieure à l'énergie de bande interdite de la barrière d'AlN. Le deuxième régime que l'on appellera "*excitation quasi-résonante*" correspond à une énergie d'excitation se situant dans la gamme des énergies d'émission des excitons ($3.9 < E_{exc} < 4.45$ eV). Nous verrons dans le paragraphe suivant l'effet d'une telle excitation sur le spectre et la polarisation de la photoluminescence.

L'encart de la Figure 4.11(a) montre l'évolution linéaire de l'intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation, pour une excitation non résonante. Cela confirme que, dans la gamme des puissances d'excitation utilisées ($0.05 \text{ mW} < P_{exc} < 5 \text{ mW}$), nous restons en régime linéaire de faible injection. De plus, nous n'avons pas pu identifier de structure liée à des niveaux excités dans les boîtes, ni à une éventuelle émission de la couche de mouillage.

Comme le montre la Figure 4.11(b), le temps de déclin de PL des boîtes quantiques se situe autour de 350 ps quelle que soit l'énergie de détection dans le spectre. En réalité, ce temps n'est pas mono-exponentiel, avec un déclin d'abord rapide pendant les premières dizaines de picoseconde et qui se ralentit au cours du temps. Le temps de déclin moyen reste bien plus faible que celui mesuré dans des boîtes quantiques de GaN en phase wurtzite [105, 118]. Dans ce type d'échantillons WZ, la présence d'un champ électrique interne diminue la probabilité de recombinaison radiative en séparant les fonctions d'onde d'électron et de trou. Les temps de déclin de PL alors mesurés sont supérieurs à 2 ns. Ceci démontre donc bien l'absence de champ électrique interne dans notre échantillon de boîtes quantiques de GaN en phase cubique. L'encart de la Figure 4.11(b) montre l'évolution du temps de déclin avec la température. Le temps de déclin de la PL ne varie pas jusqu'à 100 K, ce qui indique que le temps de déclin observé à basse température correspond directement au temps de vie radiatif des excitons. A plus hautes températures, le temps de déclin diminue légèrement, sous l'effet de processus non-radiatifs thermiquement activés.

4.3.2 Alignement optique des excitons dans les boîtes quantiques de GaN cubique

Les spectres de PL intégrés temporellement obtenus après une excitation à différentes énergies choisies dans la distribution énergétique d'émission des boîtes sont présentés sur la Figure 4.12. Nous remarquons que le spectre de PL excitonique devient de plus en plus étroit spectralement. Par exemple, pour une énergie d'excitation $E_{exc}=4.11$ eV, la largeur à mi-hauteur du spectre de PL est réduite de moitié comparée à celle du spectre en excitation non-résonante. Ce phénomène est dû à la sélectivité spectrale de l'excitation

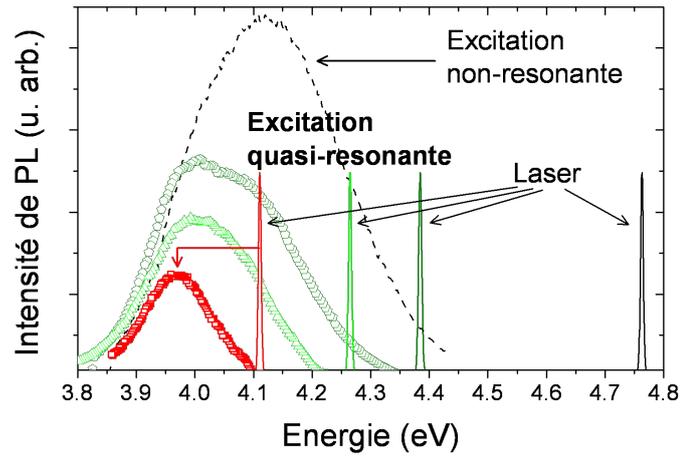


FIG. 4.12 – Spectres de PL intégrés en temps à $T=20$ K pour différentes énergies d'excitation entre $E_{exc}=4.77$ eV (ligne en pointillé) et $E_{exc}=4.11$ eV (\square) - Echantillon S2328.

[119]. Toutefois, nous n'observons pas de pics significatifs correspondant à des répliques de phonon longitudinal-optique (LO), malgré le caractère polaire de GaN. Nous ne pouvons pas, par exemple, corréler l'écart entre l'énergie du laser et celui du maximum d'intensité sur le signal avec une énergie de phonon LO puisque cet écart se réduit lorsque l'énergie du laser diminue.

Pour les expériences de pompage optique orienté présentées ci-dessous, nous n'avons pas pu réaliser des expériences en excitation strictement résonnante où $E_{exc} = E_{det}$ à cause de la diffusion trop importante du laser sur la surface de l'échantillon. Nous avons donc fixé l'énergie d'excitation à $E_{exc} = 4.11$ eV et détectons le signal d'un nombre réduit de boîtes quantiques émettant dans la partie basse énergie du spectre total. Ce signal est centré autour de $E_{det}=3.95$ eV.

4.3.2.1 Mise en évidence des états propres excitoniques linéaires

Les spectres intégrés en temps des composantes de PL co-polarisées (I^X) et contre-polarisées (I^Y) à l'excitation quasi-résonnante ($E_{exc}=4.11$ eV) polarisée linéairement (σ^X) sont présentés sur la Figure 4.13 ainsi que le taux de polarisation linéaire correspondant. Une nette polarisation linéaire est observée quelle que soit l'énergie de détection dans le spectre. Le maximum de polarisation ($P_{Lin} \sim 30\%$) est mesuré sur la partie haute énergie du spectre, lorsque l'écart énergétique entre l'excitation et la détection (ΔE) est le plus faible. Lorsque cet écart augmente, la polarisation linéaire diminue de manière monotone. Ceci nous amène donc à considérer que la polarisation linéaire mesurée dans des conditions d'excitation quasi-résonnante provient de l'orientation optique du spin des excitons photogénérés (aussi appelé *alignement optique des excitons*), comme déjà observé dans de nombreuses structures semiconductrices III-V ou II-VI [78, 1, 5, 120].

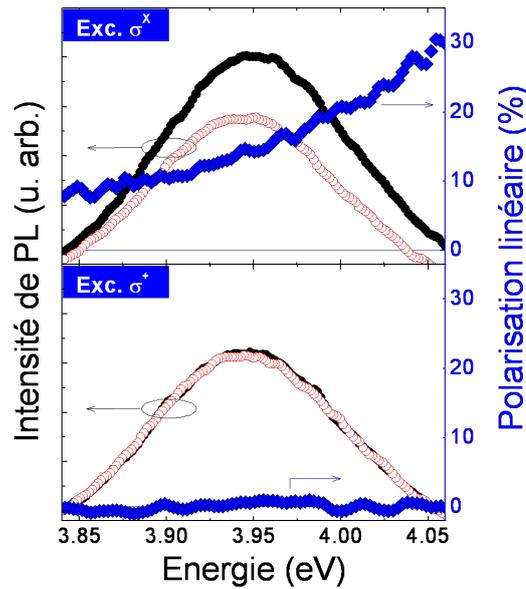


FIG. 4.13 – Spectres intégrés en temps des composantes de PL co- (I^X, \bullet) et contra- (I^Y, \circ) polarisées à l'excitation quasi-résonante $E_{exc}=4.11$ eV polarisée (a) linéairement σ^X et (b) circulairement σ^+ - Echantillon S2328, $T=20$ K. Les taux de polarisation associés (\blacklozenge) sont également tracés.

Ceci est confirmé dans un premier temps par le fait que lorsque l'excitation est polarisée circulairement (σ^+), aucune polarisation linéaire n'est mesurée, quelle que soit l'énergie de détection (Fig.4.13(b)). Ceci prouve que la polarisation mesurée en excitation polarisée linéairement ne provient pas d'un mélange de bande de valence induit par les contraintes ou par une importante anisotropie de forme des boîtes quantiques, comme il a été observé sur des boîtes quantiques de InGaN wurtzite [121]. En effet, un tel effet devrait créer une polarisation linéaire quelle que soit la polarisation de l'excitation et quelle que soit l'énergie d'excitation. Ensuite, aucune polarisation circulaire de l'émission de PL n'a été observée suivant une excitation polarisée circulairement. Ceci tend à montrer que les états propres excitoniques ne sont pas polarisés circulairement.

La structure électronique des boîtes quantiques à base de nitrure est toujours assez peu comprise et peu documentée [122, 42], en particulier pour les nitrures en phase cubique qui ne bénéficient pas des progrès induits par l'intérêt plus marqué pour les nitrures en phase wurtzite. Ni la structure fine de l'exciton dans GaN ni la symétrie des boîtes ne sont connues en détail. Cependant, nous pouvons nous attendre à ce qu'elles soient comparables à celles observées dans des boîtes quantiques auto-assemblées de InAs, CdTe ou CdSe [5, 120, 123, 124]. Dans ces boîtes, les états propres excitoniques sont polarisés linéairement $|X\rangle$ et $|Y\rangle$, alignés selon les directions cristallographiques $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Cette structure fine de l'exciton est produite par une anisotropie dans le plan du po-

tentiel de confinement qui réduit la symétrie des fonctions d'onde des porteurs confinés. L'interaction d'échange *anisotrope* ainsi créée entre l'électron et le trou constituant l'exciton a pour effet de lever la dégénérescence des états propres excitoniques $|J_z = \pm 1\rangle$ pour former deux états non dégénérés $|X\rangle$ et $|Y\rangle$, séparés par l'énergie d'échange électron-trou anisotrope δ_1 (*cf* Chapitre 1, paragraphe 1.2.3). Les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ selon lesquelles les états sont alignés correspondent aux axes de symétrie du potentiel de confinement dans le plan de croissance, comme nous le confirmerons ci-dessous. Notons que la valeur de l'énergie d'échange anisotrope δ_1 dans les boîtes quantiques de GaN est totalement inconnue à l'heure actuelle. δ_1 est de l'ordre de quelques dizaines de μeV dans les boîtes quantiques de InAs [41] et de quelques centaines de μeV dans les boîtes quantiques de CdSe/ZnSe [125].

4.3.2.2 Alignement optique des excitons : Interprétation en terme de formalisme de pseudo-spin effectif

Nous allons présenter le formalisme de pseudo-spin effectif qui nous permettra de rendre compte de la polarisation mesurée sur la luminescence des excitons dans les boîtes quantiques de GaN ZB.

Formalisme de pseudo-spin effectif Dans une approche simplifiée, nous allons considérer que la polarisation mesurée sur la luminescence des excitons peut être interprétée en terme de pseudo-spin effectif [126]. Nous allons faire l'approximation que les deux seuls états qui peuvent être peuplés par les excitons photogénérés sont les états optiquement actifs de l'exciton $|J_z = \pm 1\rangle$ (ou les deux combinaisons linéaires $|X\rangle$ et $|Y\rangle$ de ces états). Nous allons également considérer que le temps de relaxation de spin est plus long que le temps de luminescence des excitons, ce qui sera démontré par la suite, au paragraphe 4.3.3. L'analyse de la dynamique de spin de l'exciton peut donc être restreinte à ces deux états qui, comme tout système à 2 niveaux, peuvent être décrits par un pseudo-spin effectif de vecteur $\vec{S}=1/2$.

La matrice densité des états de spin peut s'exprimer en fonction de la valeur moyenne du spin effectif :

$$\rho = N(1/2I + S\sigma_i)$$

où I est la matrice identité, N la concentration d'électrons et σ_i ($i=x,y,z$) les matrices de Pauli. Il vient :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{1\bar{1}} \\ \rho_{\bar{1}1} & \rho_{\bar{1}\bar{1}} \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} 1/2 + S_z & S_x - iS_y \\ S_x + iS_y & 1/2 - S_z \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Dans ce formalisme, les états excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ sont représentés par un pseudo-spin orienté parallèlement ou anti-parallèlement à l'axe (Oz) , soit $S_z = 1/2$ et $S_z = -1/2$, respectivement. L'axe de quantification (Oz) est choisi parallèle à la direction de propagation de la lumière excitatrice, qui est aussi la direction de croissance des échantillons. Le

taux de polarisation circulaire de la luminescence s'exprime donc par :

$$P_{circ} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} = \frac{\rho_{11} - \rho_{\bar{1}\bar{1}}}{\rho_{11} + \rho_{\bar{1}\bar{1}}} = 2S_z \quad (4.2)$$

On parle alors d'*orientation optique* des excitons.

Les états $|X\rangle$ et $|Y\rangle$ linéairement polarisés selon $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ sont quant à eux décrits par un pseudo-spin orienté selon l'axe (Ox) ($S_x = 1/2$ ou $S_x = -1/2$), et le taux de polarisation linéaire de la luminescence se résume alors à :

$$P_{lin} = \frac{I^X - I^Y}{I^X + I^Y} = \frac{\rho_{1\bar{1}} - \rho_{\bar{1}1}}{\rho_{11} + \rho_{\bar{1}\bar{1}}} = 2S_x \quad (4.3)$$

On parle alors d'*alignement optique* des excitons.

Avec ces notations, des excitons photogénérés par une impulsion polarisée linéairement (respectivement circulairement) seront alors caractérisés par un pseudo-spin initial $\vec{S}(t=0)$ orienté selon (Ox) (resp. (Oz)) et noté \vec{S}_X^0 (resp. \vec{S}_Z^0) (Fig. 4.14(a)).

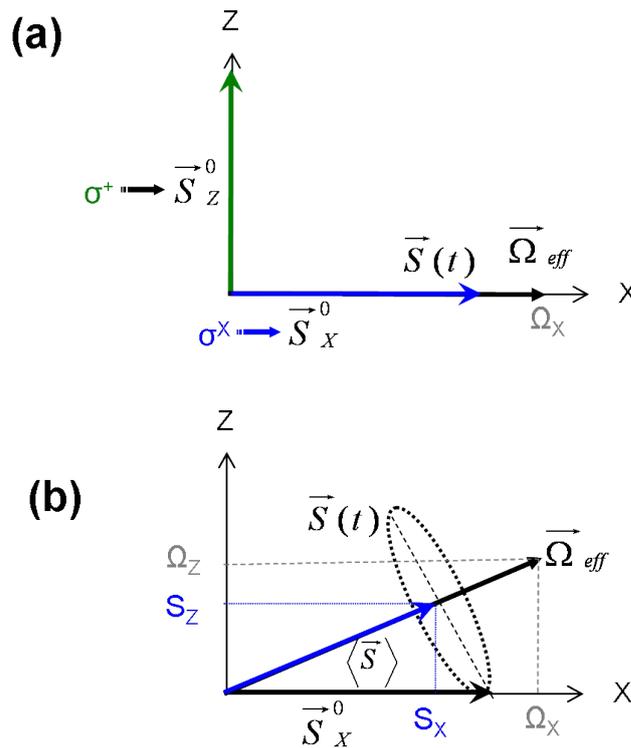


FIG. 4.14 – Schéma de principe de la dynamique de spin de l'exciton en présence d'un champ magnétique effectif (a) selon l'axe (Ox) (b) de coordonnées $(\Omega_x, 0, \Omega_z)$, dans le formalisme de pseudo-spin effectif après une excitation polarisée σ^X .

En présence d'un champ magnétique effectif $\vec{\Omega}$ tel que $\vec{\Omega}(\Omega_x, 0, \Omega_z)$, le pseudo-spin $\vec{S}(t)$ va effectuer une précession de Larmor autour de ce champ à la vitesse angulaire $\sqrt{\Omega_x^2 + \Omega_z^2}$.

La Figure 4.14(b) illustre cette situation. Le pseudo-spin moyen est alors déterminé par la projection de \vec{S}_X^0 sur la direction définie par le champ effectif, soit :

$$\vec{S} = \frac{(\vec{S}_X^0 \cdot \vec{\Omega}) \vec{\Omega}}{\|\vec{\Omega}\|^2} \quad (4.4)$$

Le taux de polarisation linéaire *moyen* de la luminescence des boîtes, $P_{Lin} = 2S_x$ se déduit donc alors en projetant \vec{S} sur l'axe (Ox). On trouve :

$$P_{Lin} = 2 \frac{(S_X^0 \cdot \Omega_x) \Omega_x}{\|\vec{\Omega}\|^2} = P_{ini} \frac{\Omega_x^2}{\Omega_x^2 + \Omega_z^2}, \quad (4.5)$$

où $P_{ini} = 2S_X^0$ désigne le taux de polarisation initial, à $t=0$. De la même manière, le taux de polarisation circulaire *moyen* de la luminescence des boîtes, $P_c = 2S_z$ se déduit donc alors en projetant \vec{S} sur l'axe (Oz).

Dans ce formalisme, l'interaction d'échange électron-trou anisotrope dans les boîtes quantiques δ_1 peut être vue pour un état de spin donné comme un champ magnétique effectif, et sera assimilée à un vecteur orienté selon (Ox) et de norme $\Omega_x = \frac{\delta_1}{\hbar} = \omega_{exch}$. Dans les conditions d'expériences présentées sur la Figure 4.13(a), les excitons sont photogénérés par une impulsion polarisée linéairement σ^X . Le pseudo-spin qui les caractérise se trouve alors initialement orienté selon (Ox), parallèlement au champ effectif créé par l'interaction d'échange. Le taux de polarisation linéaire de la luminescence reste donc constant $P_{Lin} = 2S_x(t) = 2S_x^0$ (Fig. 4.14(a)). Ceci explique que nous ayons mesuré une valeur non nulle de la polarisation linéaire, après une excitation polarisée linéairement. D'autre part, une impulsion polarisée circulairement crée des excitons caractérisés par un pseudo-spin initial S_z^0 perpendiculaire à $\vec{\Omega}(\omega_{exch}, 0, 0)$. Le pseudo-spin va alors effectuer une précession de Larmor autour du champ magnétique effectif, en restant dans le plan (Oyz). Aucune polarisation linéaire ne peut être mesurée, comme le confirme la Figure 4.13(a).

Orientation des états propres excitoniques linéaires Pour confirmer que les états propres de l'exciton dans les boîtes quantiques cubiques de GaN sont bien les états $|X\rangle$ et $|Y\rangle$ orientés selon les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, nous avons analysé l'évolution du taux de polarisation linéaire de la luminescence en fonction de la direction de polarisation linéaire de l'onde excitatrice. Les directions cristallographiques $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ correspondent aux axes de découpe de l'échantillon et les composantes de polarisation linéaire de la luminescence sont toujours détectées selon ces directions. Les résultats sont montrés sur la Figure 4.15.

La variation théorique du taux de polarisation linéaire initial de la luminescence avec l'angle θ de l'onde électromagnétique et la direction de détection $[110]$ est donnée par :

$$P_{lin}(\theta) = \frac{I^X - I^Y}{I^X + I^Y} = \frac{\cos^2\theta - \sin^2\theta}{\cos^2\theta + \sin^2\theta} = \cos 2\theta, \quad (4.6)$$

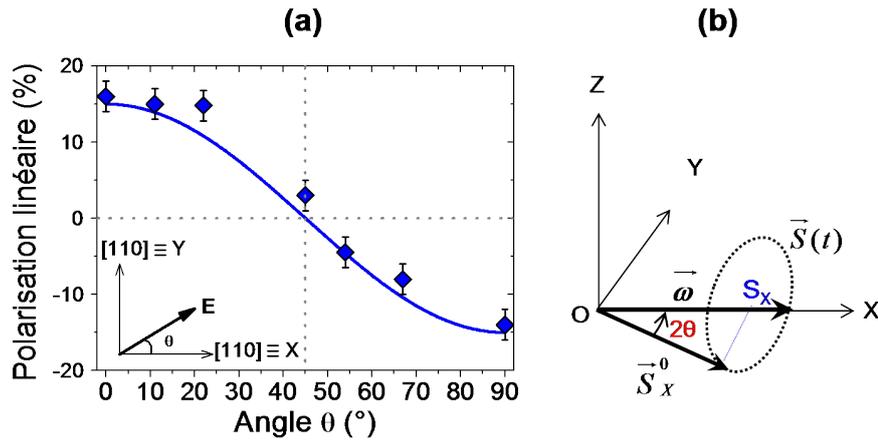


FIG. 4.15 – Evolution du taux de polarisation linéaire de la PL en fonction de la direction de la polarisation linéaire de la lumière excitatrice. Celle-ci est définie par l'angle θ de l'onde électromagnétique et la direction de détection X - Echantillon S2328, $E_{exc}=4.11$ eV, $E_{det}=4.02$ eV, $T=20$ K. La courbe en trait plein correspond à l'évolution théorique du taux de polarisation linéaire avec θ (voir texte).

l'intensité des composantes de PL étant proportionnelle au carré de la projection du champ électrique sur chacun des axes de détection. Dans le formalisme de pseudo-spin effectif, cela signifie que les états \vec{S}_X^0 sont initialement photogénérés avec un angle 2θ par rapport à l'axe (Ox). Le pseudo-spin se met ensuite à précesser autour du champ effectif créé par l'interaction d'échange. La valeur moyenne de la polarisation linéaire reste égale à $\cos(2\theta)$.

Comme le montre la Figure 4.15(a), les taux de polarisation de la luminescence mesurés expérimentalement suivent bien la loi attendue théoriquement. Aucune polarisation linéaire n'est détectée après une excitation linéaire alignée selon les directions [100] ou [010] ($\theta = \pi/4 + n\pi/2$, $n \in \mathbb{R}$). Dans ces cas, le pseudo-spin est initialement orienté selon l'axe (Oy) et n'a donc pas de composante selon (Ox). Lorsque l'excitation est assurée par des impulsions polarisées σ^Y ($2\theta = 180^\circ$), le taux de polarisation redevient extrême mais change de signe.

Par ailleurs, ces expériences confirment le fait que la polarisation linéaire observée ne peut pas être due à un éventuel équilibre thermodynamique qui s'établirait entre les populations des états $|X\rangle$ et $|Y\rangle$. En effet, dans la mesure où l'état $|Y\rangle$ se situe à δ_1 au-dessus de l'état $|X\rangle$, le peuplement de ces états, proportionnel à $e^{\frac{+\delta_1}{2k_B T}}$ et $e^{\frac{-\delta_1}{2k_B T}}$ respectivement, résulterait en une polarisation linéaire de l'émission $P_{Lin} = th(\frac{\delta_1}{2k_B T})$, quelle que soit la polarisation de l'excitation, sans aucune action du pompage optique orienté. Or, la Figure 4.15 montre que lorsque les états $|Y\rangle$ sont initialement peuplés par une excitation polarisée σ^Y , le taux de polarisation est de signe contraire à celui créé par une excitation polarisée σ^X .

Conversion alignement optique - orientation optique Nous avons étudié la possible conversion de l'alignement optique en une orientation optique des excitons quand un champ magnétique est appliqué le long de l'axe de croissance de l'échantillon (géométrie Faraday) [5, 127, 124].

En effet, la présence d'un champ magnétique longitudinal induit la séparation Zeeman $\Delta E_Z = \hbar\Omega_z = |g_{ex}|\mu_B B$ des états propres optiquement actifs de l'exciton. On se trouve alors dans la situation schématisée sur la Figure 4.14(b) où le terme Zeeman ΔE_Z correspond à la composante Ω_z du champ magnétique effectif. Dans ces conditions, après une excitation polarisée linéairement σ^X , le pseudo-spin $\vec{S}(t)$ ne reste plus aligné selon l'axe (Ox) comme en l'absence de champ. On s'attend donc à ce que le taux de polarisation linéaire $P_{Lin} = 2S_x$ diminue lorsque l'intensité du champ magnétique augmente. De plus, après une excitation polarisée circulairement σ^+ , une polarisation circulaire $P_c = 2S_z$ non nulle pourrait être mesurée.

Cependant, cette conversion n'a été observée pour aucune valeur de champ magnétique jusqu'à 4 T (la valeur maximale accessible avec notre montage expérimental). Le taux de polarisation linéaire après une excitation linéaire σ^X reste sensiblement le même pour tout champ magnétique dans la gamme 0-4 T et aucune polarisation circulaire de la luminescence après une excitation circulaire σ^+ n'est détectée.

Le calcul de la séparation Zeeman induite par le champ magnétique longitudinal nécessite de connaître le facteur de Landé de l'exciton g_{ex} qui se compose du facteur de Landé g_e de l'électron et de celui du trou g_h . Le facteur de Landé g_e de l'électron dans GaN ZB est $g_{e,\parallel}=1.95$ [128]. Par contre, la valeur du facteur g du trou g_h et son signe relatif à celui de l'électron ne sont pas connus dans GaN ZB. Nous avons donc une indétermination sur le calcul du facteur de Landé de l'exciton et donc sur le calcul du splitting Zeeman ΔE_Z créé par le champ magnétique. Par ailleurs, la valeur de δ_1 est également inconnue mais puisqu'aucun effet du champ longitudinal n'est observé, il semblerait donc que $\delta_1 > \Delta E_Z$. Cependant, il est difficile d'envisager que δ_1 soit supérieur à 2 meV puisqu'aucune signature optique du doublet radiatif X/Y n'a été mesurée sur une boîte quantique unique de GaN en micro-photoluminescence avec une résolution spectrale de ~ 1 meV [129].

Si nous considérons les résultats obtenus par Ohno *et al.* sur des échantillons de GaN WZ dopé p où $g_{h,\parallel}=2.1$ [86], les facteurs de Landé de l'électron et du trou seraient donc du même ordre de grandeur. Si g_e et g_h sont de même signe et s'additionnent pour donner g_{ex} , la séparation Zeeman à $B_z=4$ T serait de l'ordre de $E_Z \approx 0.9$ meV. Il est donc plus vraisemblable de penser que les facteurs de Landé de l'électron et du trou se compensent au sein de l'exciton, donnant lieu à un très faible écart Zeeman comparé à l'énergie d'échange. De ce fait, des champs magnétiques plus importants seraient nécessaires pour mettre en évidence les effets de conversion de l'alignement optique en orientation optique des excitons. Ceci nous permettrait de plus de mesurer la valeur moyenne de δ_1 dans les boîtes.

4.3.2.3 Influence de l'énergie d'excitation sur l'alignement optique des excitons

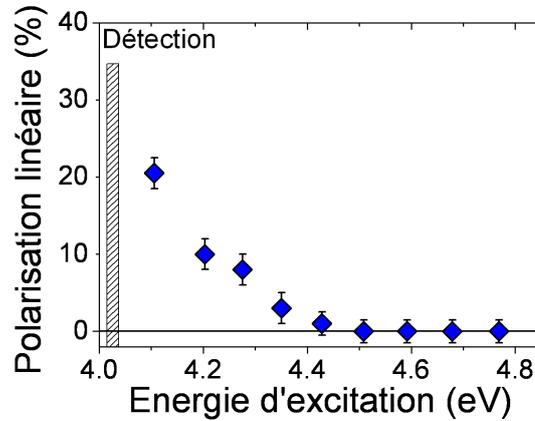


FIG. 4.16 – Evolution du taux de polarisation linéaire de la PL en fonction de l'énergie d'excitation E_{exc} - Echantillon S2328, $T=20$ K. La courbe en trait hachuré représente la zone de détection centrée autour de $E_{det}=4.02$ eV avec une largeur de ~ 1 meV.

Une autre confirmation que la polarisation linéaire observée sur la Figure 4.13(a) est effectivement induite par l'alignement optique des excitons dans les boîtes quantiques consiste à étudier l'influence de l'énergie d'excitation sur le taux de polarisation linéaire de la luminescence détectée à une énergie donnée.

Figure 4.16 montre le taux de polarisation linéaire de la PL détectée à une énergie fixe ($E_{det} = 4.02$ eV) en fonction de l'énergie de l'excitation. Le taux de polarisation moyen P_{Lin} décroît de 20 à 0 % quand l'énergie en excès $\Delta E = E_{exc} - E_{det}$ augmente de ~ 90 à 400 meV. Ce comportement est en accord avec la variation du taux de polarisation linéaire dans le spectre de PL mesurée sur la Figure 4.13. La diminution de P_{Lin} apparaît ici comme une fonction monotone de l'énergie en excès, en accord avec le travail pionnier de R. Planel dans du CdS massif ou des résultats plus récents sur des boîtes quantiques auto-assemblées de CdSe/ZnSe [78, 124, 6]. Toutefois, dans ces références, un taux de polarisation linéaire plus important est mesuré lorsque l'énergie en excès correspond exactement à un nombre entier d'énergie de phonon LO. Dans ce cas, la relaxation rapide via l'émission de un ou plusieurs phonons LO permet de conserver la cohérence entre le spin de l'électron et celui du trou au sein de l'exciton, initialement photogénéré. Les autres processus de relaxation semblent conduire, au contraire, à détruire la cohérence de spin de l'exciton. Sur la Figure 4.13, aucun pic significatif dû à une résonance dans un processus de cascade de phonons LO n'est mis en évidence. L'absence de tels pics sur les Figures 4.16 et 4.13 est probablement due à l'important élargissement inhomogène des transitions optiques dans notre échantillon de boîtes quantiques de GaN cubique.

Nous soulignons ici le fait que pour un écart entre les énergies d'excitation et de détection $E_{exc} - E_{det} > 400$ meV, aucune polarisation linéaire n'est mesurée quelle que soit l'énergie de détection dans le spectre de PL. Ceci prouve bien que le taux de polarisation linéaire de la luminescence pour $\Delta E < 400$ meV traduit directement l'efficacité de l'orientation optique du spin des excitons.

La faible valeur du taux de polarisation linéaire ($P_{Lin} \sim 20-30\%$) est vraisemblablement due au fait que l'excitation des boîtes n'est pas réalisée de manière strictement résonante. Si on poursuit la courbe de la Figure 4.16 pour un écart ΔE encore réduit, on s'attendrait à mesurer des taux de polarisation plus élevés. Cela montre que, dans les conditions quasi-résonantes où nous nous sommes placés, les processus de relaxation de l'énergie contribuent à la perte de l'orientation des excitons et donc à la diminution du taux de polarisation linéaire de leur luminescence. Toutefois, l'observation d'une polarisation linéaire de la luminescence d'excitons pour des valeurs de ΔE jusqu'à 350 meV est une signature de la forte cohérence des porteurs au sein de l'exciton. En comparant avec des boîtes d'InAs/GaAs, le taux de polarisation retombe à 0 lorsque l'énergie en excès dépasse ~ 40 meV [130]. Pour s'affranchir de ces effets, la réalisation d'expériences en excitation strictement-résonante permettrait d'étudier directement l'efficacité de l'alignement optique des excitons, comme cela a été fait sur les boîtes quantiques de InAs/GaAs par exemple [5].

Rappelons ici pour finir que l'observation d'un pompage optique en configuration linéaire est une nette signature de l'émission de l'exciton neutre [78] : la perte de cohérence entre le spin de l'électron et du trou constituant l'exciton, inhérente aux excitons chargés ou aux excitons piégés à des impuretés empêche l'alignement optique de ces pseudo-particules.

Nous avons mis en évidence dans ce paragraphe l'alignement optique des excitons dans des conditions d'excitation quasi-résonante. Nous avons montré que les états propres excitoniques sont polarisés linéairement selon les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ du fait de l'interaction d'échange anisotrope électron-trou. Par ailleurs, une polarisation linéaire de la luminescence est observée, même pour des écarts énergétiques entre l'excitation et la détection important, montrant la forte cohérence de spin des porteurs au sein de l'exciton.

4.3.3 Dynamique de spin de l'exciton

4.3.3.1 Dynamique de spin de l'exciton à basse température

Nous nous intéressons maintenant à l'aspect dynamique de la polarisation de spin des excitons dans les boîtes quantiques de GaN ZB. Figure 4.17 montre l'évolution temporelle

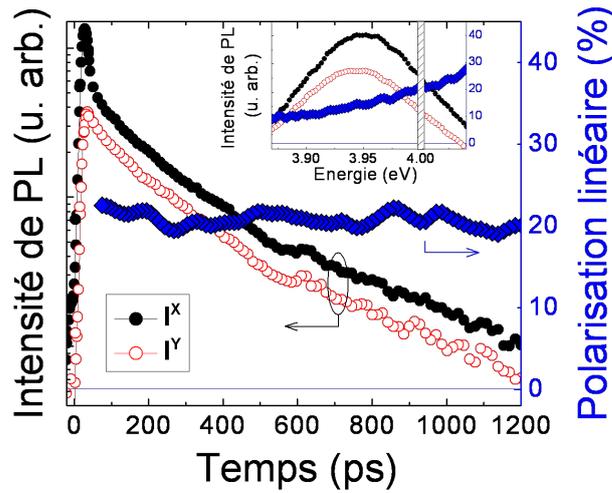


FIG. 4.17 – Evolution temporelle des composantes de PL co-polarisée (I^X , ●) et contre-polarisée (I^Y , ○) à l'excitation linéaire σ^X , et taux de polarisation linéaire associé (◆) - Echantillon S2328, $E_{exc}=4.11$ eV, $E_{det}=4.02$ eV; Encart : Spectres de PL intégrés temporellement montrant l'énergie de détection.

des composantes d'intensité de PL co- (I^X) et contra- (I^Y) polarisée par rapport à l'excitation linéaire σ^X . Il apparaît clairement que la polarisation linéaire $P_{Lin} \sim 20\%$ mesurée à l'énergie $E_{det} = 4.02$ eV reste strictement constante pendant le temps de l'émission excitonique. Ce comportement temporel est le même quelle que soit l'énergie de détection dans le spectre. En utilisant un ajustement de type exponentiel de la polarisation linéaire de la luminescence en fonction du temps, nous pouvons estimer que le temps de déclin du taux de polarisation linéaire est plus long que 10 ns. Ce résultat se différencie de ceux obtenus sur des structures de type wurtzite, caractérisées par un temps de déclin de la polarisation linéaire de 2 à 3 ordres de grandeur plus courts [71, 113].

Ainsi, la Figure 4.17 met en évidence le blocage de la relaxation du spin de l'exciton, du fait de l'absence de déclin de P_{lin} en fonction du temps. Ce résultat a déjà été observé, à basse température, sur des boîtes quantiques auto-organisées III-V ou II-VI [5, 131, 123]. Le blocage de la relaxation du spin de l'exciton traduit le fait que ni le spin de l'électron ni celui du trou dans l'exciton ne relaxe à l'échelle du temps de vie radiatif de l'exciton. Dans le cas d'expériences quasi-résonantes, cela montre qu'à partir du moment où l'exciton a relaxé son énergie en excès et occupe un état fondamental, aucun changement de son état de spin en fonction du temps ne se produit dans la fenêtre temporelle accessible [5].

Si nous revenons sur les résultats présentés dans le paragraphe précédent, le taux de polarisation intégré temporellement correspond en fait directement à la valeur du plateau de polarisation linéaire. Les taux de polarisation ne sont donc pas modifiés.

Dans le cas où l'excitation est polarisée circulairement σ^+ , nous pouvons exciter simultanément les états $|X\rangle$ et $|Y\rangle$, ce qui devrait conduire à l'observation de battements quantiques de pulsation $\omega = \delta_1/\hbar$, où δ_1 est l'énergie d'échange anisotrope [130]. En effet, le pseudo-spin S_z^0 photogénéré initialement le long de l'axe (Oz) va précesser autour du champ effectif orienté selon (Ox) (*cf* Fig. 4.14). Or, nous n'observons pas de polarisation circulaire après de telles conditions d'excitation. Nous attribuons cette absence de battement aux fluctuations statistiques de l'énergie d'échange anisotrope parmi l'ensemble des boîtes détectées. Ces boîtes génèrent de ce fait des signaux de PL présentant des battements de pulsations variables, ce qui détruit très rapidement la polarisation circulaire sur le signal total.

4.3.3.2 Influence de la température sur la dynamique de spin

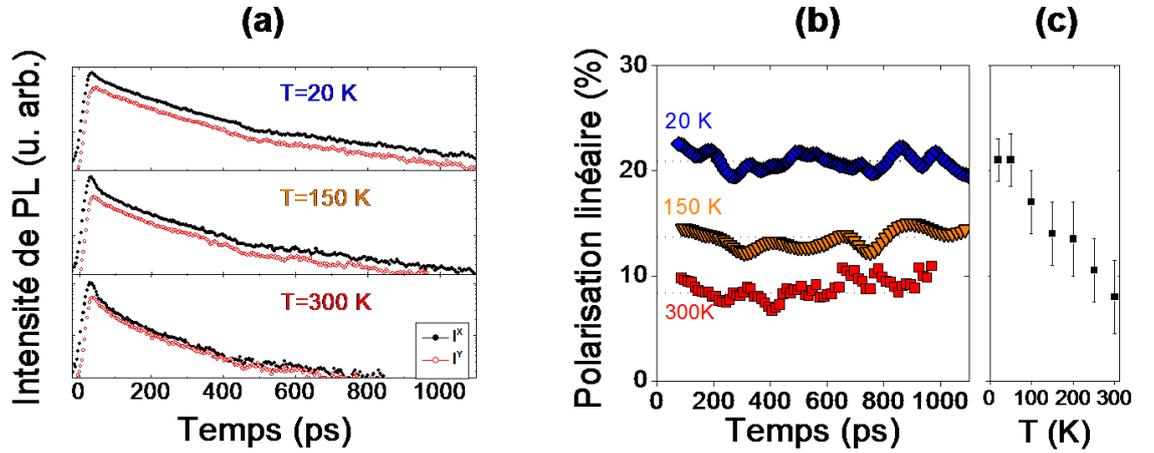


FIG. 4.18 – (a) Evolution temporelle des composantes de PL co- (I^X , ●) et contra- (I^Y , ○) polarisées à l'excitation polarisée linéairement σ^X pour $T=20$ K, 150 K et 300 K - Echantillon S2328, $E_{exc}=4.11$ eV, $E_{det}=4.02$ eV à $T=20$ K. Pour les autres températures, voir texte. (b) Evolution temporelle du taux de polarisation linéaire correspondant (c) Evolution du taux de polarisation linéaire en fonction de la température.

Fig 4.18(a) présente la dépendance de la polarisation linéaire des excitons en fonction de la température de l'échantillon. Comme l'amplitude du taux de polarisation dépend de l'énergie de détection dans le spectre (Fig. 4.13), nous avons fait varier les énergies d'excitation et de détection pour les différentes températures en suivant une loi de Varshni [69] et en gardant constant l'écart énergétique $E_{exc} - E_{det} = 90$ meV. Ceci rend possible la mesure de la dépendance en température des propriétés de spin excitoniques pour les mêmes boîtes quantiques. Il est à noter que nous avons obtenu qualitativement les mêmes résultats pour des énergies d'excitation et de détection fixées.

L'orientation optique du spin des excitons dans les boîtes quantiques de GaN ZB est mise en évidence pour des températures supérieures à 75 K, contrairement aux résultats publiés dans du GaN ZB massif [116]. Ainsi, à 300 K, un taux de polarisation linéaire de l'ordre de 8-9 % est mesuré (Figure 4.18(b)).

Le résultat le plus marquant ici réside dans le fait qu'aucun déclin temporel de P_{Lin} n'est observé pour aucune température entre 20 K et 300 K, comme le montre la Figure 4.18(a) et (b). Ce résultat contraste avec ceux obtenus dans des systèmes de boîtes quantiques à base de InAs, CdSe, CdTe [5, 120, 123]. Dans ces boîtes, le temps de déclin de la polarisation linéaire, plus long que le temps de vie de l'exciton à T=10 K, chute drastiquement quand la température augmente de quelques dizaines de degrés Kelvin [5]. Dans les boîtes quantiques de InAs/GaAs, le mécanisme invoqué pour rendre compte de cette perte de cohérence entre le spin de l'électron et celui du trou dans l'exciton en fonction de la température est basé sur l'interaction quasi-élastique du second ordre entre les porteurs et les phonons LO [120]. Dans le cas des boîtes quantiques de GaN ZB, le maintien du blocage de la relaxation de spin de l'exciton jusqu'à température ambiante apparaît ici comme une propriété unique des ces boîtes mais reste difficile à interpréter à l'heure actuelle, notamment de par l'absence de données sur la structure excitonique dans ces boîtes ou sur la valeur de l'interaction d'échange. Nous pouvons cependant supposer que le blocage de la relaxation de spin de l'exciton à température ambiante est lié à la forte énergie de liaison de l'exciton, au couplage aux phonons LO difficilement thermo-activé étant donné leurs énergies ($E_{LO}^{GaN} \sim 87$ meV) ainsi qu'à une forte localisation des excitons dans les boîtes. Cette localisation bloquerait l'efficacité des principaux mécanismes de décohérence entre le spin de l'électron et celui du trou au sein de l'exciton.

Si nous n'avons observé de déclin temporel de P_{Lin} pendant le temps de vie de l'exciton, en revanche, une nette diminution de l'amplitude de cette polarisation linéaire est mis en évidence. L'incertitude sur les mesures de la Figure 4.18(b) ne permet pas d'extraire avec précision une énergie d'activation thermique (*cf.* 4.18(c)). Cette énergie est située dans la gamme 50-100 meV qui est dans la plage attendue de l'énergie de liaison de l'exciton dans les boîtes de GaN [132, 133].

Cette chute du taux de polarisation linéaire trouve vraisemblablement son origine dans les premières picosecondes durant lesquelles l'exciton se forme et relaxe son énergie en excès induite par l'excitation non strictement-résonante. La forte diffusion du laser détectée pendant ces premières picosecondes nous empêche cependant de mesurer le temps de montée du signal de luminescence et de la polarisation linéaire associée, ce qui aurait pu nous renseigner sur le temps caractéristique de cette relaxation. Le fait que la polarisation reste ensuite bloquée au cours du temps montre bien qu'une fois que l'exciton a relaxé sur l'état

fondamental, il est comme "figé" dans son état et ce, même à température ambiante. En effet, la relaxation de l'état $|X\rangle$ vers $|Y\rangle$ ou l'ionisation des excitons sur l'état fondamental conduirait à une variation du taux de polarisation linéaire avec le temps. Or, aucun déclin temporel de la polarisation linéaire n'est mesurée pendant la durée de vie de l'exciton sur l'état fondamental. Ainsi, la baisse du taux de polarisation linéaire initial serait plutôt liée au processus d'excitation via un état intermédiaire par lequel l'exciton est d'abord photogénéré. Nous n'avons pas pu clairement identifier la nature de cet état intermédiaire ni le mécanisme responsable de la relaxation vers l'état fondamental. Toutefois, il semblerait que ce dernier présente une plus grande sensibilité aux mécanismes de décohérence de spin en fonction de la température. Cela conduirait à réduire le nombre d'excitons sur le niveau fondamental qui ont gardé leur orientation de spin initialement photocréée. De manière générale, une interprétation plus détaillée nécessiterait une meilleure connaissance du processus de formation de l'exciton dans ces nanostructures [78, 134]. Il s'agit d'un problème totalement ouvert.

En conclusion, nous avons étudié l'orientation optique du spin de l'exciton dans des boîtes quantiques auto-organisées de GaN de structure blende de zinc. Ces expériences ont démontré le blocage de la relaxation de spin via l'absence de déclin de la polarisation linéaire de la photoluminescence excitonique dans une gamme de température allant de 20 K à 300 K. Ainsi, même à température ambiante, le temps de relaxation de spin de l'exciton reste plus long que 10 ns, ce qui est de 2 à 3 ordres de grandeur supérieur à ce qui a été mesuré dans des structures de type wurtzite [115, 113]. De plus, ces résultats contrastent avec la rapide relaxation de spin de l'exciton observée à haute température dans des boîtes quantiques réalisées à partir de semiconducteurs III-V ou II-VI.

4.4 Perspectives

Nous allons présenter ici des résultats préliminaires de pompage optique orienté réalisé sur des puits quantiques de GaN en phase blende de zinc et sur des boîtes quantiques de InGaN/GaN en phase wurtzite. Ces expériences vont nous permettre de comparer les résultats avec ceux obtenus sur les boîtes quantiques et de compléter l'étude de la dynamique de spin de l'exciton dans des nanostructures à base de nitrure.

4.4.1 Dynamique de spin dans des puits quantiques GaN/AlN cubique

A notre connaissance, aucun résultat sur la mesure de la dynamique de spin dans des puits quantiques nitrures cubiques n'a été publié. Pourtant, un des intérêts majeurs de cette étude est pouvoir étudier l'effet du confinement unidirectionnel sur la dynamique de spin des excitons en s'affranchissant des éventuels effets du champ électrique interne très

important présent dans les structures de type wurtzite.

Cependant, du fait de la forte énergie de liaison de l'exciton et donc de son faible rayon de Bohr, le puits quantique doit avoir une épaisseur inférieure à 2 nm pour que les effets du confinement s'expriment réellement. La difficulté réside donc dans la possibilité de faire croître des puits quantiques de seulement quelques monocouches de GaN sur AlN avec des interfaces GaN/AlN de bonne qualité.

4.4.1.1 Echantillon

Les échantillons que nous avons étudiés sont constitués de puits quantiques de GaN cubique de 0.5 nm d'épaisseur. Des puits d'épaisseur plus importante ont été difficiles à réaliser car alors, au-delà de 0.5 nm, du fait du désaccord de maille entre AlN et GaN, la croissance de GaN change de régime pour relaxer l'énergie élastique emmagasinée. Cette relaxation semble contribuer à créer des défauts non-radiatifs dans le puits, ce qui pourrait expliquer l'absence de signal de photoluminescence sur des échantillons de puits de 0.8 nm d'épaisseur que nous avons analysés.

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus sur l'échantillon N34 constitué de 5 plans de puits de 0.5 nm d'épaisseur chacun dans des barrières de 50 nm de AlN. Cependant, si la croissance du premier puits paraît maîtrisée, il s'avère difficile d'empiler plusieurs plans de puits tout en gardant une bonne qualité des interfaces GaN/AlN. Les propriétés structurales de ces puits ont été peu analysées et une étude par microscopie électronique à transmission nous permettrait par exemple de mieux caractériser la structure de chacun des puits et de leurs interfaces.

4.4.1.2 Caractérisation optique

Spectre de photoluminescence Le spectre d'émission de photoluminescence intégré en temps de l'échantillon de puits quantique N34 est présenté sur la Figure 4.19(a). Il est constitué de deux pics centrés respectivement autour de 297 nm (4.17 eV) et 307.5 nm (4.03 eV) et présentant chacun une distribution gaussienne. Le niveau de signal d'intensité total et relatif à chacun des pics est très variable en fonction du point analysé sur l'échantillon, ce qui traduit une forte hétérogénéité de l'échantillon. Ceci compromet d'ailleurs la validité des études basées sur les variations d'intensité totale de photoluminescence en fonction de l'énergie d'excitation ou en fonction de la température.

Figure 4.19(b) montre l'évolution temporelle du signal de PL pour plusieurs énergies de détection sur le spectre. Les temps de déclin de la luminescence sont rapides, non-monoexponentiels et sensiblement les mêmes, quelle que soit l'énergie de détection sur tout le spectre. Le temps moyen de déclin de PL est ~ 280 ps, soit le même ordre de grandeur que dans l'échantillon S2328 de boîtes quantiques, étudiées dans la section précédente.

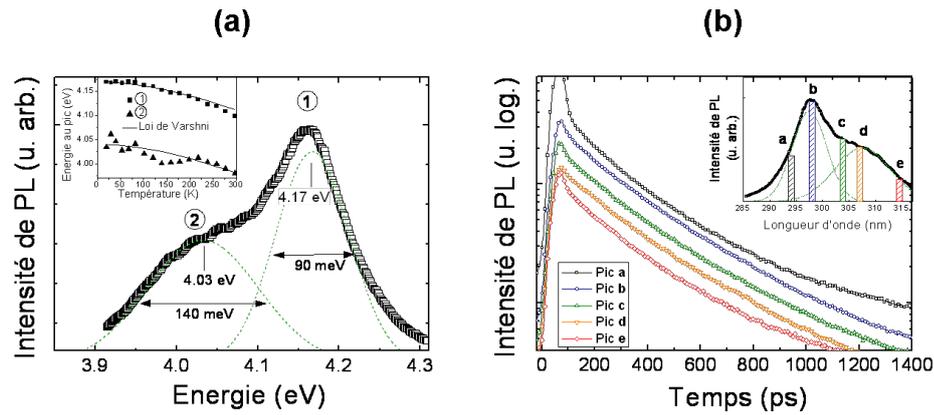


FIG. 4.19 – (a) Spectre de PL (\square) intégré en temps et ajustements gaussiens de deux pics d'émission (lignes en trait pointillé) - Echantillon N34, $E_{exc}=4.77$ eV, $T=20$ K; Encart : Evolution de l'énergie du maximum d'intensité de PL au niveau du pic 1 et 2 en fonction de la température; (b) Evolution temporelle du signal de luminescence détecté à différentes énergies repérées sur le spectre en longueur d'onde de l'encart.

Pour tenter de comprendre l'origine des deux pics de luminescence, nous avons réalisé des études en fonction de la puissance d'excitation et de la température. En régime de très faible excitation, les deux pics sont toujours détectés et leur intensité respective augmente linéairement avec la puissance dans la mesure où la gamme de puissance d'excitation accessible est relativement réduite ($P_{exc} < 5$ mW). Les études en fonction de la température tendent à montrer le caractère indépendant de chacun des deux pics puisqu'ils montrent, séparément, les mêmes évolutions en fonction de la température. L'absence d'effet de thermalisation est ensuite confirmée par le fait que les temps de déclin de luminescence restent strictement identiques entre 20 K et 300 K, et ce quelle que soit l'énergie de détection.

Ces études nous amènent à considérer que les excitons photogénérés dans les puits sont rapidement piégés, probablement au niveau de rugosités d'interface, et ce même à température ambiante. Il existerait donc deux familles de rugosité d'interface, soit spatialement séparées dans le plan du puits, soit dues à l'inhomogénéité des cinq puits empilés. L'écart énergétique entre les deux pics est de l'ordre de 140 meV, ce qui pourrait correspondre à une variation d'une monocouche sur l'épaisseur de ces rugosités, comme mentionné dans la thèse de F. Rol [129].

Polarisation linéaire de l'émission Dans des conditions d'excitation non-résonante $E_{exc}=4.77$ eV, nous observons une forte polarisation linéaire de l'émission de l'échantillon. Comme le présente la Figure 4.20, une polarisation linéaire de -42 % est mesurée au niveau

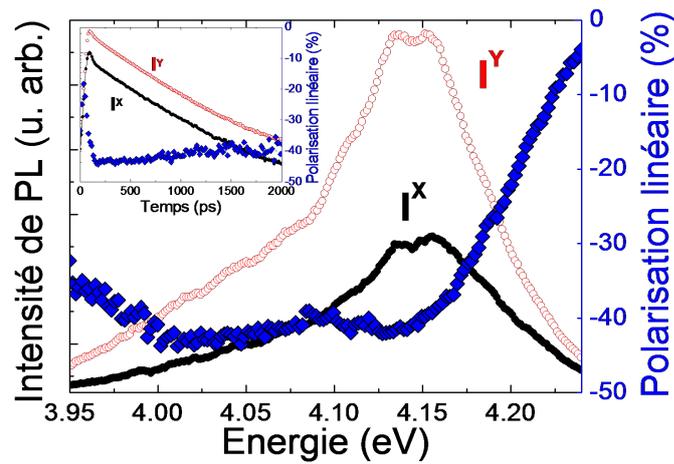


FIG. 4.20 – Spectres de PL intégrés temporellement des composantes de PL co-polarisée (I^X, \bullet) et contra-polarisée (I^Y, \circ) à l'excitation linéaire σ^X , et taux de polarisation linéaire associé (\blacklozenge) - Echantillon N34, $T=20$ K, $E_{exc}=4.77$ eV. Encart : Evolution temporelle des composantes de PL co- et contra-polarisées à l'excitation détectées à $E_{det}=4.02$ eV et taux de polarisation linéaire associé.

des deux pics d'émission de l'échantillon (le taux de polarisation varie de -40 à -60 % en fonction du point analysé sur l'échantillon), sans déclin temporel significatif. Il s'avère de plus que ce taux de polarisation de l'émission reste constant quelle que soit la polarisation de l'excitation. Cette forte polarisation linéaire de la luminescence de l'échantillon ne peut donc pas être due à un effet de pompage optique orienté.

Rappelons qu'une telle polarisation dans des conditions d'excitation non-résonante n'a pas été observée dans l'échantillon de boîtes quantiques de GaN S2328 (*cf* paragraphe 4.3.2.3). Par contre, une forte émission polarisée linéairement a déjà été observée dans des boîtes quantiques réalisées dans les systèmes InAs/GaAs, InAs/InP, CdTe/ZnTe ou InGaN/GaN [135, 136, 137, 121]. L'origine de cette anisotropie de l'émission est encore assez mal comprise. Elle pourrait être liée à un fort allongement des boîtes quantique selon une direction cristallographique donnée ou à un effet d'anisotropie induit par un fort champ de contraintes inhomogène parmi les boîtes conduisant au mélange des états de valence. L'analyse des directions selon lesquelles est alignée cette polarisation linéaire montre que les axes de la détection sont alignés selon les axes de découpe de l'échantillon correspondants aux directions cristallographiques $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Dans la suite, nous allons montrer que sous condition d'excitation quasi-résonante, nous avons réussi à créer un alignement optique des excitons qui s'additionne ou se soustrait à cette polarisation linéaire que l'on appellera "intrinsèque".

4.4.1.3 Excitation quasi-résonante : mise en évidence d'un pic de résonance

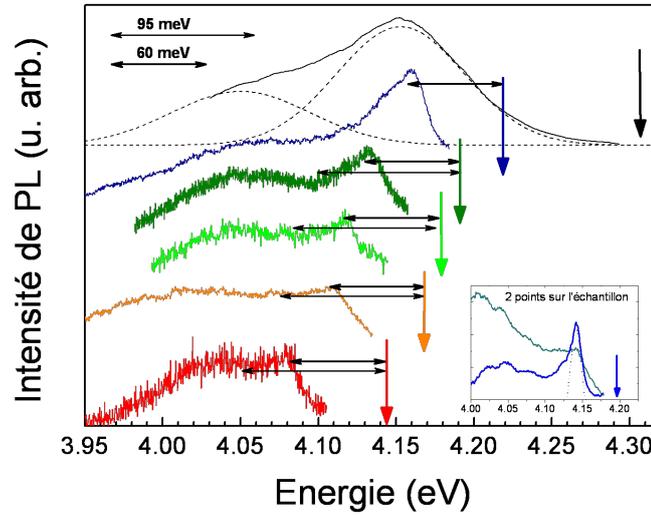


FIG. 4.21 – Evolution du spectre de PL intégré en temps en fonction de l'énergie d'excitation (représentée par une flèche verticale). Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de visibilité. Les flèches horizontales représentent un écart en énergie de 60 et 90 meV, respectivement - Echantillon N34, $T=20$ K; Encart : Spectres de PL intégrés en temps pour deux points de l'échantillon, l'énergie d'excitation est repérée par la flèche verticale.

L'excitation quasi-résonante à une énergie choisie dans la distribution énergétique des transitions excitoniques met en évidence (i) un pic de luminescence, côté haute énergie du spectre, qui "suit" l'énergie du laser ainsi que (ii) une composante à basse énergie plus large spectralement, globalement indépendante de l'énergie d'excitation (Figure 4.21). Le pic à haute énergie présente les caractéristiques suivantes : (i) une largeur à mi-hauteur de ~ 15 - 20 meV, (ii) une intensité plus ou moins importante en fonction du point analysé sur l'échantillon et surtout (iii) un écart constant entre sa position énergétique et l'énergie du laser (~ 60 meV). Ce comportement, là encore, n'a pas été observé sur les boîtes quantiques analysées à la section précédente.

Ceci paraît une signature typique d'une réplique liée à un phonon longitudinal-optique (LO). Cependant, rappelons ici que les énergies associées à un phonon LO dans GaN et AlN cubique sont respectivement $E_{LO}^{GaN}=87.3$ meV et $E_{LO}^{AlN}=112$ meV [138]. Ces énergies ne correspondent donc pas avec l'énergie de 60 meV que nous avons mesuré expérimentalement. D'ailleurs, un pic beaucoup moins marqué apparaît à ~ 90 - 95 meV en-dessous de l'énergie du laser qui pourrait correspondre à une réplique de phonon LO.

Une solution probable pour expliquer cet écart de 60 meV entre le pic de luminescence et l'énergie du laser serait de considérer qu'une résonance est induite en absorption par

l'excitation sélective d'excitons via leur état 2S. L'énergie de 60 meV correspondrait alors à l'écart énergétique entre les niveaux 1S et 2S des excitons. Dans le cas limite de l'exciton 2D, l'écart 1S-2S est de l'ordre de 7/8 de l'énergie de liaison de l'exciton, qui serait alors de 90 meV [139]. Cette forte valeur peut tout à fait s'envisager dans cet échantillon où le confinement selon z des excitons est important [132, 133]. Un problème demeure pour comprendre par quel mécanisme l'exciton excité relaxe son énergie pour atteindre son état fondamental 1S tout en préservant son alignement optique, comme nous le montrerons au paragraphe suivant. D'après les courbes de dispersion présentées dans la référence [138], cette relaxation pourrait se faire par l'émission combinée d'un phonon LA et d'un phonon TA dont la somme des énergies serait proche des 60 meV attendus. Toutefois, des études plus détaillées doivent être menées pour mieux comprendre la nature de ce pic de résonance et des mécanismes de relaxation de l'énergie en excès.

4.4.1.4 Dynamique de polarisation de spin de l'exciton

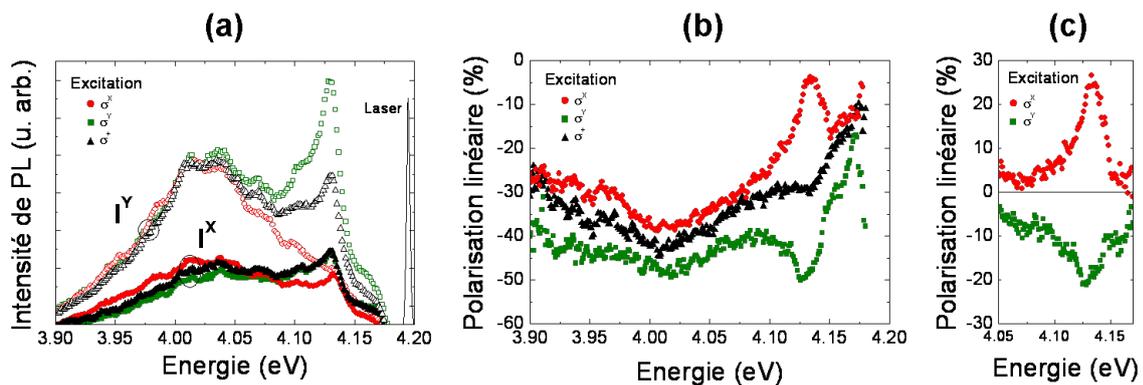


FIG. 4.22 – (a) Spectres des composantes de PL détectées selon l'axe $[110]$ (I^X) et $[\bar{1}\bar{1}0]$ (I^Y) en fonction de la polarisation de l'excitation - Echantillon N34, $E_{exc} = 4.19$ eV, $T = 20$ K; (b) Taux de polarisation linéaire en fonction de la polarisation de l'excitation; (c) Taux de polarisation différentiel (cf texte).

Mesures à basse température Dans les conditions d'excitation quasi-résonante présentées ci-dessus, nous avons analysé la polarisation de la luminescence excitonique de l'échantillon. Nous ne mesurons aucune polarisation circulaire de la luminescence de l'échantillon après une excitation circulaire. Ceci tend à montrer que les états excitoniques seraient alors polarisés linéairement. Ceci ne peut être confirmé que par l'analyse de la polarisation linéaire de la luminescence pour différentes polarisations de l'excitation. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.4.1.2, une forte polarisation linéaire de la luminescence est déjà mesurée sans effet du pompage optique orienté.

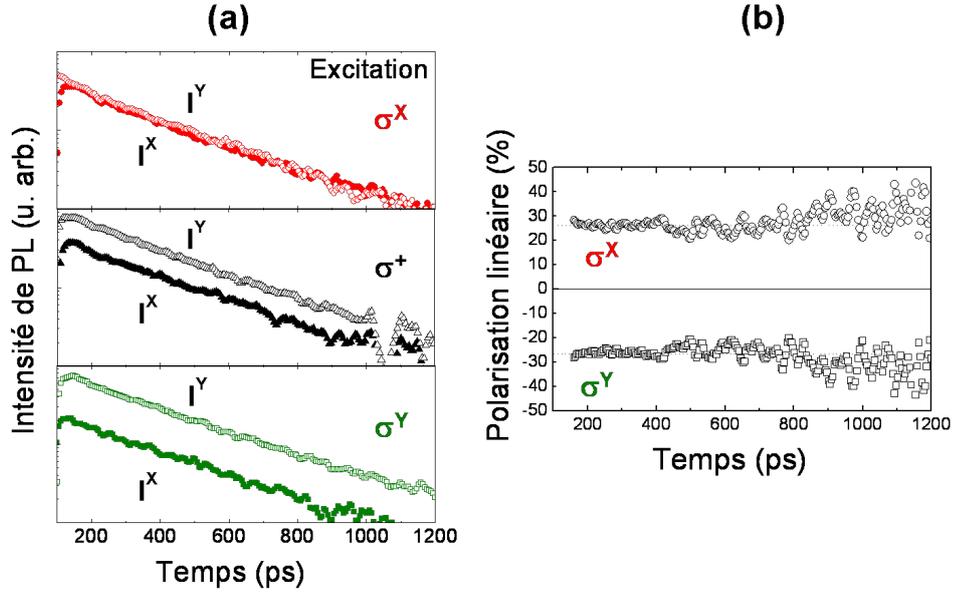


FIG. 4.23 – (a) Evolution temporelle des composantes de PL détectées selon l'axe $[110]$ (I^X) et $[\bar{1}\bar{1}0]$ (I^Y) en fonction de la polarisation de l'excitation - Echantillon N34, $E_{exc}=4.19$ eV, $E_{det}=4.13$ eV, $T=20$ K; (b) Taux de polarisation différentiel associé (lié à l'alignement optique des excitons).

La Figure 4.22(a) illustre le fait qu'au niveau du pic de résonance à 60 meV de l'excitation, une forte variation de l'intensité du signal de PL est enregistrée en fonction de la polarisation de l'excitation alors que le niveau de signal dans la partie basse énergie varie moins fortement. Pour mesurer le taux de polarisation "intrinsèque" de l'émission dans des conditions d'excitation quasi-résonante, l'excitation est polarisée circulairement. La superposition cohérente des états $|X\rangle$ et $|Y\rangle$ ainsi créée ne peut conduire à l'alignement optique des excitons. Nous mesurons alors un taux de polarisation linéaire "intrinsèque" de -30 %. Nous avons ensuite mesuré des taux de polarisation linéaire de -5 % et -50 %, au niveau du pic de luminescence, suivant l'excitation est polarisée respectivement selon X ($[110]$) et selon Y ($[\bar{1}\bar{1}0]$) (Fig. 4.22(b)).

Pour mieux mettre en évidence la contribution due à l'alignement optique des excitons sur la mesure du taux de polarisation linéaire en condition d'excitation quasi-résonante, nous allons définir les taux de polarisation linéaire différentielle $\Delta P_L^{\sigma^X}$ et $\Delta P_L^{\sigma^Y}$ tel que :

$$\Delta P_{Lin}^{\sigma^X} = P_{Lin}^{\sigma^X} - P_{Lin}^{\sigma^+} \quad \text{et} \quad \Delta P_{Lin}^{\sigma^Y} = P_{Lin}^{\sigma^Y} - P_{Lin}^{\sigma^+}$$

Comme l'illustre la Figure 4.22(c), une polarisation linéaire de ± 20 -25 % est mesurée au niveau du pic de résonance, résultant de l'alignement optique des excitons. Une polarisation de l'ordre de ± 5 % est également mesurée sur la partie basse énergie du spectre. Cette analyse met en évidence le fait que le canal de relaxation de l'énergie vers le pic de résonance à 60 meV du laser permet de mieux conserver l'alignement optique des excitons

par rapport aux autres canaux de relaxation.

La dynamique de la polarisation linéaire est donnée sur la Figure 4.23, mesuré au niveau du pic de résonance. Les premières 200 ps sont perturbées par la lumière du laser diffusée sur la surface de l'échantillon. Nous observons que, comme sur les boîtes quantiques, le taux de polarisation linéaire différentielle reste constant en fonction du temps pendant la durée de vie de l'exciton, que l'excitation soit polarisée linéairement σ^X ou σ^Y . Ce résultat montre donc le blocage de la relaxation de spin des excitons dans cet échantillon. Cela confirme également la forte localisation des excitons dans cet échantillon.

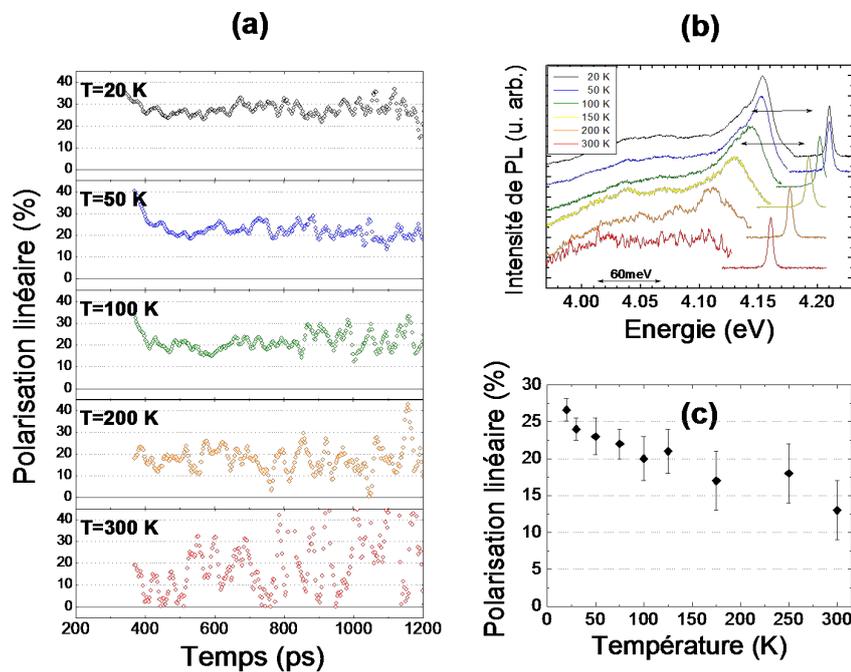


FIG. 4.24 – (a) Evolution temporelle de la polarisation linéaire différentielle $|\Delta P_L^{\sigma^Y}|$ pour cinq températures - Echantillon N34; (b) Evolution du spectre de PL en fonction de la température pour une énergie d'excitation suivant une loi de Varshni; (c) Evolution du taux de polarisation différentiel en fonction de la température.

Evolution du taux de polarisation linéaire avec la température L'influence de la température sur la dynamique du taux de polarisation linéaire différentielle de la PL est présentée sur la Figure 4.24(a). L'énergie de détection est fixée au niveau du pic de résonance. Comme pour les boîtes quantiques (*cf* paragraphe 4.3.3.2), nous avons fait varier l'énergie d'excitation selon la loi de Varshni dans GaN pour suivre les mêmes états en fonction de la température (Fig. 4.24(b)). Nous notons l'élargissement du pic de luminescence quand la température augmente. Ce pic reste identifiable jusqu'à ~ 200 K; au delà l'élargissement est tel qu'on ne peut le distinguer du reste de l'émission.

Entre $T=20$ K et $T=300$ K, nous ne mesurons aucun déclin temporel significatif de la polarisation linéaire à l'échelle du temps de vie radiatif des excitons. Comme nous l'avons observé sur les boîtes quantiques (*cf* 4.3.3.2), seule la valeur absolue du plateau de polarisation chute de $\sim 25\%$ à 15% lorsque la température augmente de 20 K à 300 K (Fig. 4.24(c)).

Ces premiers résultats sur un échantillon de puits quantique de GaN ZB semblent indiquer que l'exciton est en fait rapidement localisé, probablement au niveau de rugosité d'interface. De ce fait, les résultats obtenus sont tout à fait similaires à ceux observés sur les boîtes quantiques de GaN cubique. En particulier, cette localisation semble contribuer au maintien du blocage de la relaxation de spin des excitons jusqu'à température ambiante. Toutefois, une polarisation linéaire "intrinsèque" est observée, indépendamment d'un effet de pompage optique orienté. De plus, un pic de résonance en luminescence a été mis en évidence dont la nature est probablement liée à la sélectivité d'une certaine population d'excitons dont les niveaux excités 2S coïncident avec l'énergie d'excitation. La relaxation de l'état 2S vers l'état 1S serait alors un processus qui permet de conserver l'alignement optique des excitons photogénérés dans la mesure où un pic de polarisation linéaire est observé au niveau de cette résonance. Une caractérisation physique de l'échantillon permettrait d'avoir une vision plus claire de la structure de l'échantillon ainsi que de son état de contrainte. Par ailleurs, des études sur des puits quantiques uniques de différentes épaisseurs sont envisagées pour mettre en évidence le rôle du confinement sur l'alignement optique des excitons.

4.4.2 Dynamique de spin dans un ensemble de boîtes quantiques de InGaN/GaN wurtzite

Pour finir ce chapitre, nous allons présenter quelques résultats préliminaires obtenus lors de l'étude des propriétés de spin de l'exciton confiné dans des boîtes quantiques de InGaN wurtzite dans des barrières de GaN. Ces échantillons ont été élaborés au centre de recherche de la société SHARP à Oxford avec laquelle une collaboration a été mise en place (M. Sénès).

Le spectre de PL de l'échantillon D516 en excitation non-résonante à $T=20$ K est présenté sur la Figure 4.25(a). Nous pouvons identifier l'émission des barrières de GaN wurtzite autour de 3.45 eV ainsi que l'émission des boîtes quantiques de InGaN à plus basse énergie, qui présente une distribution gaussienne centrée autour de 2.95 eV (420 nm).

La croissance de ces échantillons a été réalisée dans la phase wurtzite. Toutefois, les

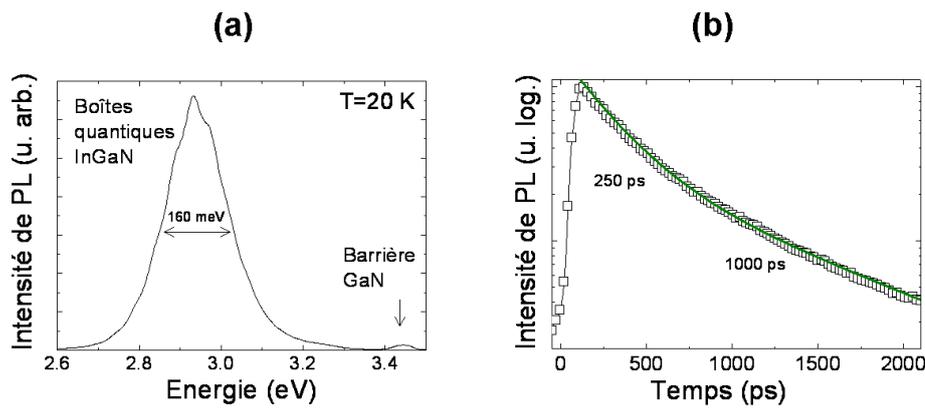


FIG. 4.25 – (a) Spectre de PL intégré en temps de l'échantillon de boîtes quantiques de InGaN wurtzite - Echantillon D516, $E_{exc}=4.770$ eV, $T=20$ K; (b) Evolution temporelle du signal de PL détecté à $E_{det}=2.900$ eV.

effets du champ piézoélectrique interne semblent y être considérablement réduits. En effet, comme le montre la Figure 4.25(b), le déclin de la luminescence des boîtes présente un premier temps caractéristique de l'ordre de 250 ps, comparable à celui mesuré dans l'échantillon de boîtes quantiques de GaN cubique. Un deuxième temps de déclin apparaît aux temps longs, de l'ordre de ~ 1200 ps, ce qui reste cependant bien inférieur au temps de 20 ns mesuré sur des boîtes de InGaN wurtzite dans les références [105, 118]. Ces temps de déclin sont, de plus, indépendants de la puissance d'excitation. Ceci tend donc à montrer la forte réduction des effets liés à la présence du champ électrique interne dans ces boîtes. Sénès *et al.* ont expliqué ce comportement par le fort confinement des excitons induit par la petite taille des boîtes, de moins de 2 nm de hauteur [140].

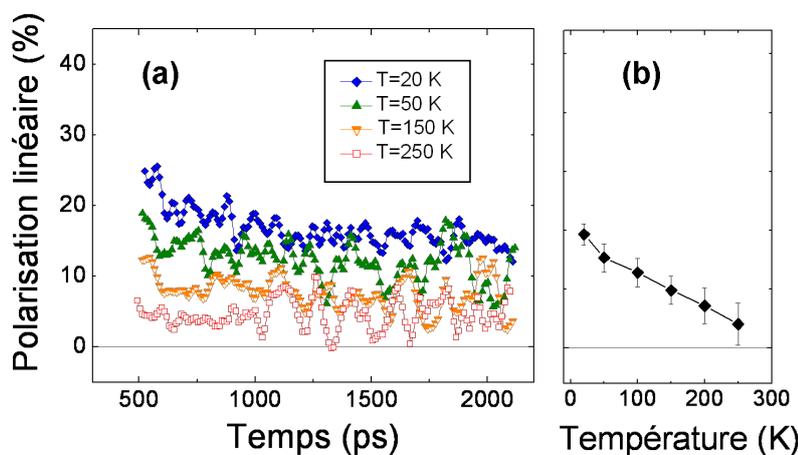


FIG. 4.26 – (a) Evolution temporelle de la polarisation linéaire pour quatre températures - Echantillon D516, $E_{exc}=2.850$ eV, $E_{det}=2.817$ eV; (b) Evolution du taux de polarisation linéaire en fonction de la température.

Nous avons ensuite réalisé des expériences de pompage optique orienté sur ce type de boîtes quantiques. Dans des conditions d'excitation quasi-résonante ($E_{exc}=2.85$ eV) polarisée linéairement, une polarisation linéaire de la luminescence est observée (à noter que nous n'avons pas mesuré de polarisation linéaire "intrinsèque" de l'émission en excitation non-résonante). Nous avons vérifié que cette polarisation s'annule lorsque l'excitation est polarisée circulairement. Ainsi, l'alignement optique des excitons est, là encore, mis en évidence dans ce type de structure. Par ailleurs, la dynamique de spin des excitons y est tout à fait similaire à celle mesurée sur les boîtes de type cubique : comme le montre la Figure 4.26, la polarisation linéaire de l'émission ne présente pas de déclin temporel pendant le temps de luminescence des excitons, pour aucune température entre 20 K et 300 K. Il semblerait donc que l'excellente tenue en température de l'alignement optique des excitons ne soit pas une propriété unique des boîtes de GaN *cubique*.

Ces résultats sont intéressants dans le sens où ils confirment le probable rôle évoqué au paragraphe 4.3.3.2, de la forte localisation des excitons et de leur grande énergie de liaison dans l'observation de l'alignement optique des excitons jusqu'à température ambiante. Des études complémentaires sont à envisager pour mieux comprendre le rôle du confinement des excitons en analysant des boîtes de différentes hauteurs. Toutefois, en augmentant la taille de boîtes, l'effet du champ piézoélectrique n'y sera plus négligeable et devra être pris en considération. Or, les effets d'un champ électrique interne sur la dynamique de spin des excitons ne sont pas bien connus dans les nanostructures à base de GaN.

C'est dans ce contexte que les mesures présentées ci-dessous ont été entreprises. Trois plans de boîtes telles que celles présentées ci-dessus ont été insérés dans une structure de type P-i-N, permettant d'appliquer un champ électrique le long de l'axe de croissance \vec{c} . Les régions dopées *P* et *N* ont été réalisées avec du GaN dopé magnésium (Mg) ou silicium (Si), respectivement.

Nous avons donc étudié les effets d'un champ électrique appliqué le long de l'axe de croissance \vec{c} , modulable par une tension en inverse sur la structure P-I-N à boîtes quantiques de InGaN. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats à 100 K sont présentés sur la Figure 4.27. En l'absence de champ, la polarisation linéaire est de l'ordre de ~ 15 % et ne présente pas de déclin temporel. Lorsqu'une tension de -8 V est appliquée aux bornes de la structure, le taux de polarisation linéaire est réduit d'un facteur 2 ($P_{Lin} \sim 7-8$ %), toujours sans déclin temporel apparent (Fig. 4.27(a)). Dans le même temps, nous remarquons que le temps de déclin du signal de luminescence totale augmente de 1200 ps à 1450 ps lorsque la tension de -8 V est appliquée (Fig. 4.27(b)).

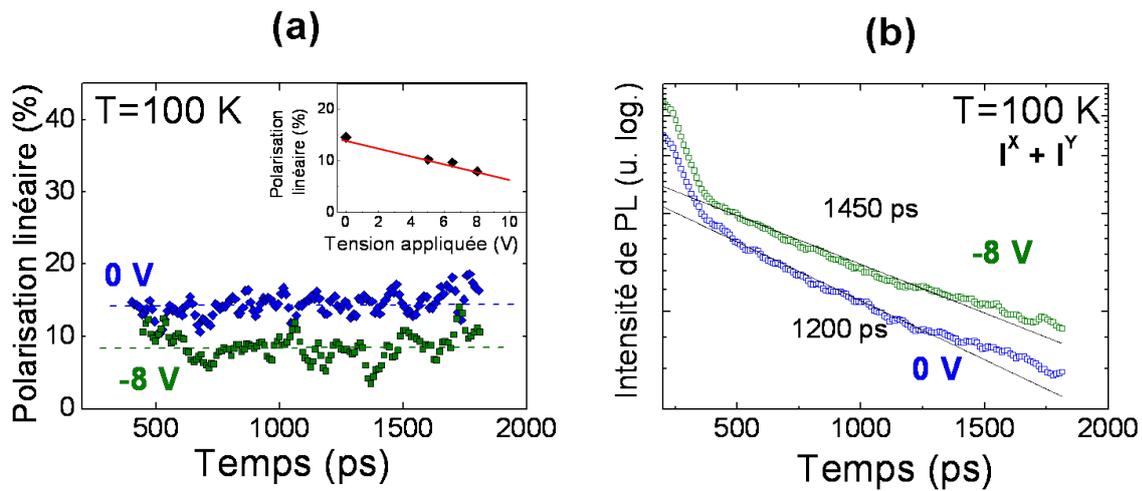


FIG. 4.27 – (a) Evolution temporelle du taux de polarisation linéaire de la luminescence pour deux tensions de polarisation $V=0$ V et $V=-8$ V - Echantillon D516, $E_{exc}=2.850$ eV, $E_{det}=2.817$ eV; Encart : Evolution du taux de polarisation linéaire en fonction de la tension ; (b) Evolution temporelle de l'intensité totale de PL pour les deux tensions de polarisation $V=0$ V et $V=-8$ V.

Ce dernier point semble montrer que le champ appliqué renforce le champ électrique interne car il contribue à diminuer le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou et donc diminue l'efficacité de la recombinaison radiative des porteurs. En revanche, l'absence de déclin temporel sur la polarisation linéaire semble indiquer que le renforcement de ce champ n'a aucun effet sur l'alignement optique des excitons une fois qu'ils ont atteint leur niveau fondamental. Ceci ne pourra être confirmé qu'en excitation strictement résonante, ce qui n'a pu être réalisé avec notre montage expérimental. Toutefois, si aucun déclin temporel de P_{Lin} pendant le temps de vie de l'exciton n'est observé en fonction de la tension appliquée, une nette diminution de l'amplitude de cette polarisation linéaire est mis en évidence, comme le montre la Figure 4.27(a). Cette chute du taux de polarisation linéaire en fonction du champ électrique appliqué trouve vraisemblablement son origine dans les premières picosecondes durant lesquelles l'exciton se forme et relaxe son énergie en excès. Ce serait donc durant cette phase qu'une relaxation de spin serait activée par la présence d'un champ électrique.

Autant une meilleure connaissance du processus de formation de l'exciton qu'une description plus complète des états électroniques dans ces nanostructures pourraient conduire à une interprétation plus détaillée des dépendances de l'alignement optique des excitons en fonction du champ électrique interne. Le problème reste donc ouvert et la poursuite des études dans cette voie est engagée.

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté la mesure de la relaxation rapide du spin de l'exciton libre dans un échantillon de GaN ZB massif par des expériences de type pompe-sonde en réflectivité différentielle. Ce résultat, comparable à ceux obtenus sur GaN wurtzite ou sur ZnO wurtzite semble montrer la forte influence des défauts sur la relaxation de spin rapide des excitons dans ces matériaux massifs.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'étude de propriétés de polarisation linéaire de la luminescence d'excitons confinés dans des boîtes quantiques auto-organisées de GaN/AlN en phase cubique. Dans des conditions d'excitation quasi-résonante polarisée linéairement, nous avons observé l'alignement optique des excitons, même pour des énergies en excès relativement importantes ($\Delta E < 400$ meV). D'autre part, l'étude de l'aspect dynamique de cette polarisation de spin a permis de mettre en évidence que l'alignement optique des excitons se maintient pendant toute leur durée de vie radiative, sans déclin temporel significatif, et ce jusqu'à température ambiante. Cette stabilité en température est une propriété tout à fait remarquable des excitons dans ces boîtes quantiques de GaN où ils sont comme "figés" dans leur état de spin sur l'état fondamental. Une diminution du taux de polarisation est malgré tout observée lorsque la température augmente indiquant la sensibilité de l'alignement optique au processus de formation et de relaxation de l'exciton dans les premières picosecondes, que nous ne pouvons résoudre avec nos expériences.

L'alignement optique des excitons à température ambiante a été observé dans deux autres types de nanostructures à base de GaN. Nous avons analysé d'une part des puits quantiques de GaN/AlN cubique où la forte localisation de l'exciton au niveau de rugosités d'interface pourrait expliquer que nous retrouvions le même type de résultats à haute température que dans les boîtes quantiques auto-organisées. D'autre part, nous avons entrepris des études sur des boîtes quantiques de InGaN/GaN en phase wurtzite où les effets du confinement des excitons semblent réduire considérablement les effets du champ piézo-électrique pourtant présent dans une telle phase. Nous avons observé à nouveau le blocage de la relaxation de spin des excitons à haute température dans ces structures où le confinement lié aux barrières de GaN est pourtant moins important que dans celles de GaN/AlN.

Un aspect intéressant pour la poursuite de ces études réside dans l'analyse de l'effet d'un champ électrique externe sur la dynamique de spin des excitons. Les premiers résultats obtenus sur les boîtes de InGaN insérées dans une structure P-i-N semblent montrer que l'effet du champ électrique se fait ressentir dans les premières picosecondes où l'exciton se forme et relaxe son énergie en excès. Cela contribue à faire baisser le taux de polarisation

linéaire de l'émission des boîtes sans affecter ensuite sa dynamique. Bien que préliminaire, ce résultat est tout à fait encourageant dans la mesure où il pourrait ouvrir la voie de la manipulation de spin des excitons dans des boîtes quantiques à température ambiante.

Ainsi, les résultats présentés dans ce chapitre offre de nombreuses perspectives mais patissent des connaissances insuffisantes des propriétés excitoniques dans les nanostructures à base de GaN. Cela devrait motiver des études sur le calcul des états électroniques et sur les processus de formation et de relaxation d'énergie de l'exciton dans de telles structures.

Conclusion

Ce travail de thèse, essentiellement basé sur des expériences de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps et en polarisation, a porté sur l'étude de la dynamique de spin dans des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN. La principale motivation de cette étude consistait à évaluer l'impact des propriétés particulières de GaN et de ZnO telles que leur grande énergie de bande interdite, la forte énergie de liaison de l'exciton et le faible couplage spin-orbite, sur les temps de relaxation de spin des porteurs.

Dans ZnO, nous avons mis en évidence les propriétés de spin du trou localisé dans des complexes d'excitons piégés sur des donneurs neutres. Des temps de relaxation de spin du trou de l'ordre de quelques centaines de picosecondes ont été mesurés à basse température sur deux types d'échantillons massifs. L'application d'un champ magnétique transverse nous a également permis de mesurer dans les mêmes conditions le temps de cohérence de spin du trou de l'ordre de 100 ps. Par ailleurs, les effets de la dissociation des complexes excitoniques en fonction de la température et de la rapide relaxation de spin des excitons en phase libre, ont été mis en évidence et modélisés. Ils illustrent la nécessité de restreindre et de confiner le mouvement de l'exciton dans des nanostructures pour envisager de mesurer des temps de relaxation de spin plus longs. Ainsi, les perspectives de ce travail résident dans l'étude de la dynamique de spin dans des puits quantiques, des boîtes quantiques ou des nanobâtonnets à base de ZnO ; les effets du champ piézoélectrique devront alors être évalués.

Nous nous sommes également intéressés à des structures à base de GaN, dont les propriétés électroniques sont comparables à ZnO. L'étude a porté sur des structures en phase blende de zinc de différentes dimensionnalités (du matériau massif aux boîtes quantiques) permettant de mettre en évidence l'effet du confinement de l'exciton sur l'allongement de son temps de relaxation de spin tout en évitant les effets éventuels du champ piézoélectrique. Ainsi, comme dans ZnO, des mesures sur du GaN massif par réflectivité différentielle ont montré la relaxation rapide du spin de l'exciton libre, probablement influencée par la forte densité de défauts qui accroît l'efficacité des mécanismes de relaxation dépendants du vecteur k . Dans la mesure où les boîtes quantiques de GaN/AlN confinent l'exciton

sur des niveaux énergétiques discrets, nous avons pu mettre en évidence que l'alignement optique des excitons reste bloqué à l'échelle de leur temps de vie. Le point essentiel de ces études réside dans les mesures réalisées à température ambiante où, là encore, aucun déclin temporel de la relaxation de spin de l'exciton n'a été mesuré. Ceci a d'ailleurs été confirmé par l'étude préliminaire de systèmes tels que des puits quantiques ou des boîtes quantiques de InGaN wurtzite. De plus, les premiers résultats sur l'effet d'un champ électrique externe sur le taux de polarisation de spin des excitons à $T=100$ K sont encourageants pour envisager le contrôle et la manipulation de spin des excitons dans des boîtes quantiques à température ambiante.

La faible dépendance en température du spin des excitons dans les boîtes quantiques de GaN ou de InGaN ouvre des perspectives encourageantes pour d'éventuels dispositifs dédiés à l'électronique de spin ou au traitement de l'information quantique. Toutefois, ces premiers résultats requièrent de plus amples travaux tant au niveau théorique qu'expérimental.

Bibliographie

- [1] F. Meier and B.P. Zakharchenya. *Optical Orientation*. North Holland, Amsterdam, (1984).
- [2] M. Dyakonov. *Spin physics in semiconductors*. Springer, (2008).
- [3] A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou. Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor. *Appl. Phys. Lett.*, **80** : 1240, (2002).
- [4] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom. Resonant spin amplification in n-type GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, **80** : 4313, (1998).
- [5] M. Paillard, X. Marie, P. Renucci, T. Amand, A. Jbeli, and J.M. Gérard. Spin relaxation quenching in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **86** : 1634, (2001).
- [6] M. Scheibner, G. Bacher, S. Weber, A. Forchel, Th. Passow, and D. Hommel. Polarization dynamics in self-assembled CdSe/ZnSe quantum dots : the role of excess energy. *Phys. Rev. B*, **67** : 153302, (2003).
- [7] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, **46** : 10086, (1992).
- [8] M.J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis. Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** : 701, (1989).
- [9] A. Ashrafi and C. Jagadish. Review of zincblende ZnO : stability of metastable ZnO phase. *J. Appl. Phys.*, **102** : 071101, (2007).
- [10] T. Lei, K. F. Ludwig, and T. D. Moustakas. Heteroepitaxy, polymorphism and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates. *J. Appl. Phys.*, **74** : 4430, (1993).
- [11] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *J. Appl. Phys.*, **94** : 3675, (2003).
- [12] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, **98** : 041301, (2005).

- [13] S. L. Chuang and C. S. Chang. k.p method for strained wurtzite semiconductors. *Phys. Rev. B*, **54** : 2491, (1996).
- [14] W. R.L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer. Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO. *Phys. Rev. B*, **65** : 075207, (2002).
- [15] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les éditions de physique, (1992).
- [16] Richard Planel. *Pompage optique des polaritons excitoniques dans CdS et CdSe; Contribution à l'étude du biexciton dans CdS*. Thèse de doctorat, Université Paris VII, Paris, (1977).
- [17] D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, **15** : 86, (1960).
- [18] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch. Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B*, **60** : 2340, (1999).
- [19] B. Gil, A. Lusson, V. Sallet, S. A. Said-Hassani, R. Triboulet, and P. Bigenwald. Strain-fields effects and reversal of the nature of the fundamental valence band of ZnO epilayers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** : L1089, (2001).
- [20] C. Klingshirn. ZnO : from basics towards applications. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244** : 3027, (2007).
- [21] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, **89** : 5815, (2001).
- [22] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>.
- [23] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationship in science and technology, Vol. III/17a et Vol. III/17b*. Springer, Berlin, (1982).
- [24] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*, volume 45. Springer, (1997).
- [25] J. Frenkel. On the transformation of light into heat in solids. II. *Phys. Rev.*, **37** : 1276, (1931).
- [26] G. H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, **52** : 191, (1937).
- [27] W. Ekardt, K. Lösch, and D. Bimberg. Determination of the analytical and the non-analytical part of the exchange interaction of InP and GaAs from polariton spectra in intermediate magnetic fields. *Phys. Rev. B*, **20** : 3303, (1979).
- [28] M. Julier, J. Campo, B. Gil, J. P. Lascaray, and S. Nakamura. Determination of the spin-exchange interaction constant in wurtzite GaN. *Phys. Rev. B*, **57** : R6791, (1998).

- [29] B. Gil. Oscillator strengths of A, B, and C excitons in ZnO films. *Phys. Rev. B*, **64** : 201310, (2001).
- [30] M. J. Maialle, E. A. de Andrada e Silva, and L. J. Sham. Exciton spin dynamics in quantum wells. *Phys. Rev. B*, **47** : 15776, (1993).
- [31] K. Hümmer and P. Gebhardt. Angular dependence of the reflection spectra and directional dispersion of the anisotropic exciton polaritons in ZnO. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **85** : 271, (1978).
- [32] S. F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason, and C. W. Litton. Polarized photorefectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal. *J. Appl. Phys.*, **93** : 756, (2003).
- [33] L. Jacak, P. Hawrylak, and A. Wojs. *Quantum dots*. Springer, (1998).
- [34] E. Martinez-Guerrero, C. Adelmann, F. Chabuel, J. Simon, N. T. Pelekanos, G. Mula, B. Daudin, G. Feuillet, and H. Mariette. Self-assembled zinc-blende GaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, **77** : 809, (2000).
- [35] W. K. Liu, K. M. Whitaker, A. L. Smith, K. R. Kittilstved, B. H. Robinson, and D. R. Gamelin. Room-temperature electron spin dynamics in free-standing ZnO quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **98** : 186804, (2007).
- [36] G. Lampel. Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **20** : 491, (1968).
- [37] K. Cho. Unifeid theory of symmetry-breaking effects on excitons in cubic and wurtzite structures. *Phys. Rev. B*, **14** : 4463, (1976).
- [38] E. L. Ivchenko. Fine structure of excitonic levels in semiconductor nanostructures. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **164** : 487, (1997).
- [39] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katser, and D. Park. Fine structure splitting in the optical spectra of single GaAs quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **76** : 3005, (1996).
- [40] Mathieu Paillard. *Dynamique de relaxation de spin dans les boîtes quantiques auto-organisées InAs/GaAs*. Thèse de doctorat, INSA, Toulouse, (2001).
- [41] M. Bayer, A. Kuther, A. Forchel, A. Gorbunov, V. B. Timofeev, F. Schäfer, J. P. Reithmaier, T. L. Reinecke, and S. N. Walck. Electron and hole g-factors and exchange interaction from studies of the exciton fine structure in $in_{0.60}ga_{0.40}as$ quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **82** : 1748, (1999).
- [42] A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, and S. Ghosh. Dark and bright excitonic states in nitride quantum dots. *Phys. Rev. B*, **71** : 115327, (2005).
- [43] R. J. Elliott. Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors. *Phys. Rev.*, **100** : 266, (1954).

- [44] T. Uenoyama and L. J. Sham. Carrier relaxation and luminescence polarization in quantum wells. *Phys. Rev. B*, **42** : 7114, (1990).
- [45] M. I. D'Yakonov and V. I. Perel. Spin orientation of electrons associated with the interband absorption of light in semiconductors. *Sov. Phys. JETP*, **33** : 1053, (1971).
- [46] G. L. Bir, A. G. Aronov, and G. E. Pikus. Spin relaxation of electrons due to scattering by holes. *Sov. Phys. JETP*, **42** : 705, (1975).
- [47] P.-F. Braun, X. Marie, L. Lombez, B. Urbaszek, T. Amand, P. Renucci, V. K. Kalevich, K. V. Kavokin, O. Krebs, P. Voisin, and Y. Masumoto. Direct observation of the electron spin relaxation induced by nuclei in quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **94** : 116601, (2005).
- [48] C. Rullière. *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*. Springer, (1998).
- [49] F. Gires and P. Tournois. *Interféromètre utilisable pour la compression d'impulsions lumineuses modulées en fréquence*. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **258** : 6112, (1964).
- [50] <http://sales.hamamatsu.com/en/products/system-division/ultra-fast/streak-systems/part-c5680.php>.
- [51] Christelle Brimont. *Dynamique de relaxation de spin excitonique dans le nitrure de gallium*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2008).
- [52] A. Osinsky, J. W. Dong, M. Z. Kauser, B. Hertog, A. M. Dabiran, P. P. Chow, S. J. Pearton, O. Lopatiuk, and L. Chernyak. MgZnO/AlGaIn heterostructure light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **85** : 4272, (2004).
- [53] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nat. Mat.*, **4** : 42, (2004).
- [54] C. Jagadish and S. J. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures : Processing, Properties and Applications*. Elsevier, New York, (2006).
- [55] C. Klingshirn, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt, R. Hauschild, J. Zeller, A. Waag, A. Bakin, H. Wehmann, K. Thonke, R. Sauer, R. Kling, F. Reuss, and Ch. Kirchner. *Excitonic properties of ZnO*, volume 45. Springer Berlin-Heidelberg, (2006).
- [56] D. C. Look and B. Clafin. p-doping and devices based on ZnO. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **241** : 624, (2004).
- [57] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, **287** : 1019, (2000).

- [58] J. J. Hopfield. A theory of edge-emission phenomena in CdS, ZnS and ZnO. *J. Phys. Chem. Solids*, **10** : 110, (1959).
- [59] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch, and G. Cantwell. Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals. *Phys. Rev. B*, **57** : 12151, (1998).
- [60] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Stat. Sol. b*, **241** : 231, (2004).
- [61] S. Ghosh, V. Sih, W. H. Lau, D. D. Awschalom, S.-Y. Bae, S. Wang, S. Vaidya, and G. Chapline. Room temperature spin coherence in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, **86** : 232507, (2005).
- [62] S. Ghosh, D. W. Steuerman, B. Maertz, K. Ohtani, H. Xu, H. Ohno, and D. D. Awschalom. Electrical control of spin coherence in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, **92** : 162109, (2008).
- [63] D. C. Reynolds, C. W. Litton, and T. C. Collins. Zeeman effects in the edge emission and absorption of ZnO. *Phys. Rev.*, **140** : A1726, (1965).
- [64] W. M. Chen, I. A. Buyanova, A. Murayama, T. Furuta, Y. Oka, D. P. Norton, S. J. Pearton, A. Osinsky, and J. W. Dong. Dominant factors limiting efficiency of optical spin detection in ZnO-based materials. *Appl. Phys. Lett.*, **92** : 092103, (2008).
- [65] Z. X. Mei, Y. Wang, X. L. Du, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue, and Z. Zhang. *Controlled growth of O-polar ZnO epitaxial film by oxygen radical preconditioning of sapphire substrate* . *J. Appl. Phys.*, **96** : 7108, (2004).
- [66] Z. X. Mei, X. L. Du, Y. Wang, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue, and Z. Zhang. *Controlled growth of Zn-polar ZnO epitaxial film by nitridation of surface substrate*. *Appl. Phys. Lett.*, **86** : 112111, (2005).
- [67] G. Blattner, C. Klingshirn, R. Helbig, and R. Meinel. The influence of a magnetic field on the ground and excited states of bound exciton complexes in ZnO. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **107** : 107, (1981).
- [68] A. V. Rodina, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. Hoffmann, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofman, and B. K. Meyer. Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B*, **69** : 125206, (2004).
- [69] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, **34** :149, (1967).
- [70] L. Wang and N. C. Giles. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **94** : 973, (2003).

- [71] T. Kuroda, T. Yabushita, T. Kosuge, A. Tackeuchi, K. Taniguchi, T. Chinone, and N. Horio. Subpicosecond exciton spin relaxation in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, **85** : 3116, (2004).
- [72] T. Ishiguro, Y. Toda, and A. Adachi. Exciton spin relaxation in GaN observed by spin grating experiments. *Appl. Phys. Lett.*, **90** : 011904, (2007).
- [73] C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, B. Hönerlage, and P. Gilliot. Experimental investigation of excitonic spin relaxation dynamics in GaN. *Phys. Rev. B*, **77** : 125201, (2008).
- [74] A. Vinattieri, J. Shah, T. C. Damen, D. S. Kim, L. N. Pfeiffer, M. Z. Maialle, and L. J. Sham. Exciton dynamics in GaAs quantum wells under resonant excitation. *Phys. Rev. B*, **50** : 10868, (1994).
- [75] B. Dareys, X. Marie, T. Amand, J. Barrau, Y. Shekun, I. Razdobreev, and R. Planel. Spin dynamics of exciton states in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells. *Superlattices and microstructures*, **13** : 353, (1993).
- [76] D. Lagarde, L. Lombez, A. Balocchi, P. Renucci, H. Carrère, T. Amand, X. Marie, Z. X. Mei, X. L. Du, and Q. K. Xue. Exciton spin dynamics in ZnO epilayers. *Phys. Stat. Sol. c*, **4** : 472, (2007).
- [77] D. Lagarde, A. Balocchi, P. Renucci, H. Carrère, F. Zhao, T. Amand, X. Marie, Z. X. Mei, X. L. Du, and Q. K. Xue. Exciton and hole spin dynamics in ZnO investigated by time-resolved photoluminescence experiments. *Phys. Rev. B*, **78** : 033203, (2008).
- [78] A. Bonnot, R. Planel, and C. Benoit à la Guillaume. Optical orientation of excitons in CdS. *Phys. Rev. B*, **9** : 690, (1974).
- [79] J. Gutowski, N. Presser, and I. Broser. Acceptor-exciton complexes in ZnO : a comprehensive analysis of their electronic states by high-resolution magneto-optics and excitation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **38** : 9746, (1988).
- [80] C. Morhain, M. Teisseire, S. Vézian, F. Vigué, F. Raymond, P. Lorenzini, J. Guion, G. Neu, and J.-P. Faurie. Spectroscopy of excitons, bound excitons and impurities in h-ZnO epilayers. *Phys. Stat. Sol. b*, **229** : 881, (2002).
- [81] J. Barrau, G. Bacquet, F. Hassen, N. Lauret, T. Amand, and M. Brousseau. Luminescence polarization and hole spin-relaxation in quantum wells. *Superlattices microstruct.*, **14** : 27, (1993).
- [82] B. Baylac, X. Marie, T. Amand, M. Brousseau, J. Barrau, and Y. Shekun. Hole spin relaxation in intrinsic quantum wells. *Surface science*, **326** : 161, (1995).
- [83] D. Lagarde, A. Balocchi, P. Renucci, H. Carrère, T. Amand, X. Marie, Z. X. Mei, and X. L. Du. Hole spin quantum beats in bulk ZnO. *Phys. Rev. B, accepté en révision*, (2008).

- [84] A. P. Heberle, W. W. Rühle, and K. Ploog. Quantum beats of electron larmor precession in GaAs wells. *Phys. Rev. Lett.*, **72** : 3887, (1994).
- [85] T. Amand, X. Marie, P. LeJeune, M. Brousseau, D. Robart, J. Barrau, and R. Planel. Spin quantum beats of 2D excitons. *Phys. Rev. Lett.*, **78** : 1355, (1997).
- [86] C.Y. Hu, K. Morita, H. Sanada, S. Matsuzaka, Y. Ohno, and H. Ohno. *Spin precession of holes in wurtzite GaN studied using the time-resolved Kerr rotation technique.* *Phys. Rev. B*, **72** : 121203, (2005).
- [87] X. Marie, T. Amand, P. Le Jeune, M. Paillard, P. Renucci, L. E. Golub, V. D. Dymnikov, and E. L. Ivchenko. Hole spin quantum beats in quantum-well structures. *Phys. Rev. B*, **60** : 5811, (1999).
- [88] M. Syperek, D. R. Yakovlev, A. Greulich, J. Misiewicz, M. Bayer, D. Reuter, and A. D. Wieck. Spin coherence of holes in GaAs/(Al,Ga)As quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, **99** : 187401, (2007).
- [89] B. K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschläger, M. R. Wagner, and A. Hoffmann. Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B*, **76** : 184120, (2007).
- [90] J. Puls, F. Henneberger, J. Gutowski, T. Hönig, and G. V. Mikhailov. Magneto-optics of excited states of the donor-exciton complex in CdS : a proof for excited-hole-states model. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **163** : 421, (1991).
- [91] E. Vanelle, M. Paillard, X. Marie, T. Amand, P. Gilliot, D. Brinkmann, R. Lévy, J. Cibert, and S. Tatarenko. Spin coherence and formation dynamics of charged excitons in CdTe/ $Cd_{1-x-y}Mg_xZn_yTe$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, **62** : 2696, (2000).
- [92] S. Döhrmann, D. Hägele, J. Rudolph, M. Bichler, D. Schuh, and M. Oestreich. Anomalous spin dephasing in (110) GaAs quantum wells : anisotropy and intersubband effects. *Phys. Rev. Lett.*, **93** : 147405, (2004).
- [93] J. Tribollet, E. Aubry, G. Karczewski, B. Sermage, F. Bernardot, C. Testelin, and M. Chamarro. Enhancement of the electron spin memory by localization on donors in a CdTe quantum well. *Phys. Rev. B*, **75** : 205304, (2007).
- [94] C. Morhain, T. Bretagnon, P. Lefebvre, X. Tang, P. Valvin, T. Guillet, B. Gil, T. Talierno, M. Teisseire-Doninelli, B. Vinter, and C. Deparis. Internal electric field in wurtzite $ZnO/Zn_{0.78}Mg_{0.22}O$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, **72** : 241305(R), (2005).
- [95] H. Morkoç. *Nitride semiconductors and Devices.* Springer, (1999).
- [96] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Semoh. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **64** : 1687, (1994).

- [97] S. Nakamura and G. Fasol. *The Blue Laser Diode : GaN Based Light Emitters and Lasers*. Springer-Verlag, (1997).
- [98] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald. High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **66** : 1249, (1995).
- [99] T. Graf, S. T. Goennenwien, and M. S. Brandt. Prospects for carrier-mediated ferromagnetism in GaN. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **239** : 277, (2003).
- [100] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter. Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, **57** : R9435, (1998).
- [101] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, N. T. Pelekanos, and G. Fishman. Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect. *Phys. Rev. B*, **58** : R15989, (1998).
- [102] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Plogg. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. *Nature*, **406** : 865, (2000).
- [103] M. D. Craven, P. Waltereit, J. S. Speck, and S. P. DenBaars. Well-width dependence of photoluminescence emission from *a*-plane GaN/AlGaN multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, **84** : 496, (2004).
- [104] N. Garro, A. Cros, J. A. Budagosky, A. Cantarero, A. Vinattieri, M. Gurioli, S. Founta, H. Mariette, and B. Daudin. Reduction of the internal electric field in wurtzite *a*-plane GaN self-assembled quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, **87** : 011101, (2005).
- [105] J. Simon, N.T. Pelekanos, C. Adelmann, E. Martinez-Guerrero, R. André, B. Daudin, L. S. Dang, and H. Mariette. Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots. *Phys. Rev. B*, **68** : 035312, (2003).
- [106] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger. Epitaxial growth and optical transitions of cubic GaN films. *Phys. Rev. B*, **54** : R8381, (1996).
- [107] H. Okumura, G. Feuillet, K. Balakrishnan, P. Hacke, S. Yoshida, K. Ohta, S. Chichibu, and H. Hamaguchi. Growth and characterization of cubic GaN. *J. Cryst. Growth*, **178** : 113, (1997).
- [108] Esteban Martinez-Guerrero. *Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2002).
- [109] Sébastien Founta. *Croissance d'hétérostructures GaN/AlN à champ électrique interne réduit*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2007).

- [110] S. Krishnamurthy, M. Van Schilfgaarde, and N. Newman. Spin lifetimes of electrons injected into GaAs and GaN. *Appl. Phys. Lett.*, **83** : 1761, (2003).
- [111] B. Beschoten, E. Johnston-Halperin, D. K. Young, M. Poggio, S. Keller J. E. Grimaldi, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, E. L. Hu, and D. D. Awschalom. *Spin coherence and dephasing in GaN*. *Phys. Rev. B*, **63** :121202, (2001).
- [112] Z.G. Yu, S. Krishnamurthy, M. Van Shilfgaarde, and N. Newman. Spin relaxation of electrons and holes in zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, **71** : 245312, (2005).
- [113] S. Nagahara, M. Arita, and Y. Arakawa. No temperature dependance of spin relaxation in InGaN phase-separated quantum dots. *Appl. Phys. Lett*, **88** : 083101, (2006).
- [114] M. Julier, A. Vinattieri, M. Colocci, P. Lefebvre, B. Gil, D. Scalbert, C. A. Tran, R. F. Karlicek, and J. P. Lascaray. Slow spin relaxation observed in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **216** : 341, (1999).
- [115] S. Nagahara, M. Arita, and Y. Arakawa. Long-lived electron spins in $in_xga_{1-x}n$ multiquantum well. *Appl. Phys. Lett.*, **86** : 242103, (2005).
- [116] A. Tackeuchi, H. Otake, Y. Ogawa, T. Ushiyama, T. Fujita, F. Takano, and H. Akinaga. Nanosecond excitonic spin relaxation in cubic GaN. *Appl. Phys. Lett.*, **88** : 162114, (2006).
- [117] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog. Identification of optical transitions in cubic and hexagonal GaN by spatially resolved cathodoluminescence. *Phys. Rev. B*, **53** : 1881, (1996).
- [118] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies. Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/AlN quantum dots. *Phys. Rev. B*, **73** : 113304, (2002).
- [119] R. Heitz, M. Veit, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kopev, and Z. I. Alferov. Energy relaxation by multiphonon processes in InAs/GaAs quantum dots. *Phys. Rev. B*, **56** : 10435, (1997).
- [120] E. Tsitsishvili, R.V. Baltz, and H. Kalt. Temperature dependence of polarization relaxation in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, **66** : 161405, (2002).
- [121] M. Winkelkemper, R. Seguin, S. Rodt, A. Schliwa, L. Reissmann, A. Strittmatter, A. Hoffmann, and D. Bimberg. Polarized emission lines from A- and B-type excitonic complexes in single InGaN/GaN quantum dots. *J. Appl. Phys.*, **101** : 113708, (2007).
- [122] V. A. Fonoberov and A. A. Balandin. Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ quantum dots. *J. Appl. Phys.*, **94** : 7178, (2003).

- [123] T. Flissikowski, I.A. Akimov, A. Hundt, and F. Henneberger. Single-hole spin relaxation in a quantum dot. *Phys Rev. B*, **68** : 161309, (2003).
- [124] Y. G. Kusrayev, A. V. Koudinov, B. P. Zakharchenya, S. Lee, J. K. Furdyna, and M. Dobrowolska. Optical orientation and alignment of excitons in self-assembled CdSe/ZnSe quantum dots : The role of excited states. *Phys. Rev. B*, **72** : 155301, (2005).
- [125] T. Flissikowski, A. Hundt, M. Lowisch, M. Rabe, and F. Henneberger. Photon beats from a single semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, **86** : 3172, (2001).
- [126] E.L. Ivchenko. Spectroscopy of spin-polarized excitons in semiconductors. *Pure and Appl. Chem.*, **67** : 463, (1995).
- [127] R.I. Dzhiyev, B.P. Zakharchenya, E.L. Ivchenko, V.L. Korenev, Y.G. Kusrayev, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, and A.F. Tsatsul'nikov. Optical orientation and alignment of excitons in quantum dots. *Phys. Solid State*, **40** : 790, (1998).
- [128] M. Fanciulli, T. Lei, and T. D. Moustakas. Conduction-electron spin resonance in zinc-blende GaN thin films. *Phys. Rev. B*, **48** : 15144, (1993).
- [129] Fabian Rol. *Etude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2007).
- [130] M. Sénès, B. Urbaszek, X. Marie, T. Amand, J. Tribollet, F. Bernardot, C. Testelin, M. Chamarro, and J.M. Gérard. Exciton spin manipulation in InAs/GaAs quantum dots : exchange interaction and magnetic field effects. *Phys. Rev. B*, **71** : 115334, (2005).
- [131] A. S. Lenihan, M.V. Gurudev Dutt, D. G. Steel, S. Ghosh, and P. K. Bhattacharya. Raman coherence beats from entangled polarization eigenstates in InAs quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **88** : 223601, (2002).
- [132] P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet, and Y. Aoyagi. Observation of confinement-dependent exciton binding energy of GaN quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, **73** : 1104, (1998).
- [133] C. Xia and S. Wei. Quantum size effect on excitons in zinc-blende GaN/AlN quantum dot. *Microelectron. J.*, **37** : 1408, (2006).
- [134] T. Amand, B. Dareys, B. Baylac, X. Marie, J. Barrau, M. Brousseau, D. J. Dunstan, and R. Planel. Exciton formation and hole-spin relaxation in intrinsic quantum wells. *Phys. Rev. B*, **50** : 11624, (1994).
- [135] I. Favero, G. Cassaboïs, A. Jankovic, R. Ferreira, D. Darson C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, A. Badolato, P. M. Petroff, and J. M. Gérard. Giant optical anisotropy in a single InAs quantum dot in a very dilute quantum-dot ensemble. *Appl. Phys. Lett.*, **86** : 041904, (2005).

- [136] B. Salem, J. Olivares, J. Brault, C. Monat, M. Gendry, G. Hollinger, H. Maaref, G. Guillot, and G. Bremond. Optical anisotropy and photoluminescence temperature dependence for self-assembled InAs quantum islands grown on vicinal (001) InP substrates. *Microelectronic Journal*, **33** : 579, (2002).
- [137] Y. Léger, L. Besombes, L. Maingault, and H. Mariette. Valence band mixing in neutral, charged, and Mn-doped self-assembled quantum dots. *Phys. Rev. B*, **76** : 0453315, (2007).
- [138] H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava. Phonons in zinc-blende and wurtzite phases of GaN, AlN and BN with the adiabatic bond-charge model. *Phys. Rev. B*, **62** : 5028, (2000).
- [139] C. Weisbuch and B. Vinter. *Quantized semiconductor structures : Physics and Applications*. Academic, Boston, (1991).
- [140] M. Sénès, K. L. Smith, T. M. Smeeton, S. E. Hooper, and J. Heffernan. Strong carrier confinement in $In_xGa_{1-x}N/GaN$ quantum dots grown by molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, **75** : 045314, (2007).