



National Library  
of Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Canadian Theses Service

Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada  
K1A 0N4

## NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Previously copyrighted materials (journal articles, published tests, etc.) are not filmed.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30.

## AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

Les documents qui font déjà l'objet d'un droit d'auteur (articles de revue, tests publiés, etc.) ne sont pas microfilmés.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30.

Gain Optique dans le  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$

par .

Jacques Beauvais

Thèse déposée à l'Ecole des études supérieures  
et de la recherche de l'Université d'Ottawa  
en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise.

© Jacques Beauvais, Ottawa, Canada, 1987.

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-40684-4



UNIVERSITÉ D'OTTAWA  
UNIVERSITY OF OTTAWA

## Sommaire

Des mesures de photoluminescence de la bande donneur-accepteur de monocristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  ont démontré la présence de gain optique sous excitation à haute intensité extrinsèque ( $10^9 \text{ W/m}^2$ ). Des spectres de gain centrés autour d'une longueur d'onde de 765 nm ont été observés, avec des maxima de gains de  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  à une température de 300K et de  $2.9 \text{ cm}^{-1}$  à 100K. Ces résultats sont corrélés avec des mesures de photoconductivité et de photoluminescence qui démontrent des effets non-linéaires en fonction de l'intensité d'excitation et avec des mesures de cinétique qui présentent une rupture dans les durées de vie de la luminescence aux intensités correspondant à l'apparition du gain.

## Abstract

Photoluminescence measurements in the donor-acceptor band of single crystals of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  have displayed optical gain under high extrinsic excitation intensities of the order of  $10^9 \text{ W/m}^2$ . Gain spectra centred around 765 nm have been observed yielding maximum gain of  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  at 300K and  $2.9 \text{ cm}^{-1}$  at 100K. The results are correlated with non-linearities in the photoconductivity and photoluminescence measurements under varying intensities and with kinetic measurements showing a sharp break in the luminescence decay times at exciting intensities corresponding to the onset of gain.

## Remerciements

Je voudrais d'abord remercier Docteur Emery Fortin pour le temps que j'ai passé dans son laboratoire et pour son entière collaboration durant ce projet.

Je voudrais ensuite remercier Dave Crandles pour son aide lors de mon apprentissage avec le laser à colorant et le LeCroy. Je suis reconnaissant également envers tous les étudiants d'été et ceux qui ont fait leurs projets de 4ième année autour de ce travail de recherche, soit Leslie Gordon, Chantal Boutin et Alain Charlebois.

Finalement, je remercie M. R. Hart et le personnel de l'atelier pour leur aide et leurs idées et en particulier M. L. Pement pour la construction de la fente variable utilisée pour les mesures du gain.

## Table des Matières

	<u>page</u>
Sommaires	i
Remerciements	iii
Table des Matières	iv
Liste des figures	vi
Chapitre I : Introduction	
Introduction de recherche	1
Résumé	3
Plan de la thèse	5
Chapitre II : Théorie	
Introduction	7
i) Modèle des niveaux d'énergie du $\text{CdIn}_2\text{S}_4$	8
ii) Photoconduction	13
iii) PC et PL: hautes intensité d'excitation	21
iv) Lasers semiconducteurs pompés optiquement	26
v) Colorants liquides de laser	35
Chapitre III: Techniques Expérimentales	

i) Préparation des échantillons	38
ii) Laser d'excitation	39
iii) Mesures de photoconductivité	45
iv) Photoluminescence	51
v) Coefficient d'absorption	58
vi) Mesures du gain	60
Chapitre IV : Résultats et Discussion	
i) Photoconductivité	68
ii) Photoluminescence	72
iii) Cinétique	81
iv) Gain	87
v) Résumé du modèle	96
Conclusion	98
Appendice	100
Références	103

## Liste des figures

	<u>page</u>
Figure 2.1 Schéma de la maille spinel	9
Figure 2.2 Schéma des niveaux d'énergie du $\text{CdIn}_2\text{S}_4$	10
Figure 2.3 Population du niveau excité 2 en fonction de l'intensité d'excitation	25
Figure 3.1 Variation temporelle du pulse du laser à colorant	41
Figure 3.2 Spécifications des colorants utilisés	42
Figure 3.3 Montage pour alignement des fenêtres de Brewster A) laser He-Ne B) fenêtre de Brewster C) eau ou colorant D) miroir.	44
Figure 3.4 Circuit de détection pour les mesures de photoconductivité. Résistances données en ohms: 1- 10 2- 22 3- 47 4- 100 5- 470 6- 1k 7- 5k 8- 10k 9- 50k 10- 100k	49
Figure 3.5 Montage pour mesures de photoconductivité: A) source B) diviseur de faisceau C) détecteur au Si D) miroir E) thermopile F) filtres neutres G) lentille sphérique H) cryostat I) échantillon J) circuit de détection K) amplificateur L) LeCroy 3500	50
Figure 3.6 Montage pour mesures de luminescence : A) source B) détecteur au Si C) miroir D) thermopile E) filtres neutres F),I) lentilles	

	sphériques G) cryostat H) échantillon	
	J) monochromateur K) photomultiplicateur	
	L) source de puissance M) amplificateur	
	N) oscilloscope O) LeCroy 3500 P) diviseur de faisceau	52
Figure 3.7	Géométries d'excitation: A) faisceau d'excitation B) luminescence	55
Figure 3.8	Montage expérimental pour les mesures de gain A) faisceau laser B) filtres à densité neutre C) lentille cylindrique D) fente variable E) lentille sphérique F) échantillon G) luminescence	61
Figure 3.9	Schéma de la fente variable	63
Figure 4.1	Spectres de photoconductivité pour échantillons 1 et 2	69
Figure 4.2	Photoconductivité extrinsèque en fonction de l'intensité pour échantillon #2	71
Figure 4.3	PL en fonction de la longueur d'onde pour les excitations à a) 632.8 nm b) 600 nm c) 580 nm d) 495 nm	73
Figure 4.4	PL vs longueur d'onde pour les excitations à a) 600 nm, T=100 K b) 600 nm, T=37 K c) 495 nm, T=100 K	74
Figure 4.5	PL en fonction de l'intensité d'excitation	78
Figure 4.6	Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde a) T=300 K b) T=100 K	80
Figure 4.7	Photoluminescence en fonction du temps a) T=300 K b) T=30K	82

Figure 4.8	Cinétique vs intensité d'excitation, échantillon #5, T=300 K	84
Figure 4.9	Cinétique en fonction de l'intensité d'excitation pour échantillon #5, T=100 K	85
Figure 4.10	Cinétique en fonction de l'intensité d'excitation pour échantillon #2 à T=300 K et T=100 K	86
Figure 4.11	Gain en fonction de la longueur d'onde pour échantillon #2, T=300 K	89
Figure 4.12	Gain en fonction de la longueur d'onde pour échantillon #5	91
Figure 4.13	Log (PL) en fonction de la longueur de la région d'excitation: ■ données expérimentales, (a) $g = 2.9 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $g = 0 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\alpha = 2.9 \text{ cm}^{-1}$ .	92

## Chapitre I: Introduction

Introduction du projet de recherche.

L'étude des propriétés et comportements des semiconducteurs a poussé les chercheurs à étudier des familles de composés et d'alliages de plus en plus diverses dans le but de pouvoir fabriquer des composés avec des propriétés tels le gap interdit, la mobilité des porteurs libres, la conductibilité, etc, ajustables pour satisfaire à des applications particulières. L'une de ces familles de composés sur laquelle beaucoup de recherches ont été faites durant les dernières années est celle des composés ternaires  $A^{II} B^{III}_2 X^{VI}_4$  (1-4) (où  $A = Zn, Cd$  ou  $Hg$ ;  $B = Ga$  ou  $In$ ;  $X = S, Se$  ou  $Te$ ), et en particulier  $CdIn_2S_4$ .

La propriété la plus remarquable des membres de cette famille est la présence d'une distribution de niveaux d'énergie continue dans le gap interdit<sup>(5-9)</sup>, due à un haut degré de désordre intrinsèque dans la structure de ces matériaux. Plusieurs études se basant sur la photoluminescence<sup>(10-12)</sup> (PL) et la photoconductivité<sup>(8,13-16)</sup> (PC), ainsi que des mesures de diverses propriétés optiques<sup>(17-21)</sup> ont permis d'obtenir plus de détails sur la structure des bandes pour plusieurs des composés de cette famille.

Dans le cas du  $CdIn_2S_4$ , ces études ont mené à la formation

d'un modèle <sup>(8,11,22)</sup>, maintenant généralement accepté, pour ses niveaux d'énergie et ses procédés de recombinaison. Il a été découvert que ce composé a un gap indirect de 2.44 eV à 4.2K, décroissant jusqu'à 2.28 eV à 300K, et le gap direct est de 2.62 eV <sup>(3)</sup> à 300K. Egalement, il existe une température de transition <sup>(17-23)</sup> ordre-désordre à 403K, au-dessous de laquelle la structure est spinel inversé, où les atomes de Cd et In peuvent échanger leur position, créant ainsi la haute densité de niveaux donneurs et accepteurs dans le gap interdit. Les récentes mesures de photoconductivité extrinsèque à de hautes intensités d'excitation <sup>(13)</sup> sont d'intérêt particulier. Ces résultats démontrent une saturation de la photoconductivité extrinsèque à des intensités d'excitation dépassant  $10^8$  W/m<sup>2</sup>. Des mesures similaires ont été faites pour la photoluminescence extrinsèque avec encore la présence de saturation à de hautes intensités. Ces résultats, ainsi que des mesures de cinétique de recombinaison suggèrent la possibilité qu'on pourrait obtenir une inversion de population entre les niveaux accepteurs et donneurs présents dans le gap du CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

L'objectif de ce projet de recherche est donc de déterminer si l'inversion de population est possible et dans l'affirmatif, d'obtenir des mesures absolues du gain optique dans le CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> pour différentes énergies d'excitation, à de différentes températures et sous plusieurs intensités d'excitation.

## Résumé

Dans la première partie de ce projet, des mesures de photoconductivité en fonction de l'intensité pour des excitations extrinsèques ont été répétées<sup>(13)</sup> sur de différents échantillons ainsi que les mesures de photoluminescence en fonction de l'intensité pour déterminer une corrélation entre les intensités de saturation dans les deux cas. Des mesures de cinétique ont été prises en conjonction avec les mesures de photoluminescence démontrant un changement abrupt vers de plus courtes durées de vie efficaces de la photoluminescence apparaissant à la même intensité où il y a une brisure de la linéarité des signaux PC et PL.

Des mesures directes du gain ont ensuite été faites en utilisant la méthode de Shaklee<sup>(24)</sup> sous des excitations extrinsèques à 600 nm donnant des profils de gain en fonction de la longueur d'onde d'émission pour deux températures avec des valeurs maximales de  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  à 300K et de  $2.9 \text{ cm}^{-1}$  à 100K. D'autres mesures à la même longueur d'onde d'excitation mais à une température de 8K ainsi que des mesures à des longueurs d'onde d'excitation de 667 nm et 495 nm à des températures de 300K et 100K n'ont pas révélé de gain.

Ces résultats ont en partie déjà fait l'objet de trois présentations, soit une communication à l'université d'Ottawa en

décembre 1985 à l'occasion de la Conférence de l'Institut de Physique Ottawa-Carleton, une communication à la conférence de l'ACFAS en mai 1986 à l'université de Montréal et un poster à la conférence de l'ACP en juin 1986 à l'université de l'Alberta. Une autre publication a été acceptée pour publication par le Journal of Applied Physics à paraître le 1 août 1987 et un résumé de certains autres résultats a été soumis pour participation à la Conférence Internationale de Luminescence de 1987 qui se tiendra à Pékin.

## Plan de la Thèse

Dans une première partie, la théorie pertinente aux divers phénomènes étudiés dans ce projet sera présentée. D'abord, le diagramme des niveaux d'énergie du  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  sera présenté en utilisant le modèle de Guzzi et Grilli<sup>(22)</sup> traitant des diverses transitions d'excitation possibles dans le composé et de ses procédés de recombinaison dans le but de donner une base physique aux résultats obtenus durant ce projet. Ensuite, la photoconductivité sera traitée brièvement de façon à comprendre la signification des mesures non-linéaires observées. Ceci sera suivi d'une description brève des procédés présents dans un laser semiconducteur à trois niveaux. Cette section se terminera avec une description des niveaux d'énergie dans un laser à colorant qui sera nécessaire pour expliquer des difficultés survenues durant les expériences.

Dans la seconde partie de cette thèse, la technique expérimentale utilisée sera décrite, avec la description des montages utilisés pour les mesures de photoconductivité, de photoluminescence, de coefficient d'absorption et de gain, avec une discussion de leurs contraintes. Les divers problèmes rencontrés durant les mesures seront discutés.

Dans la troisième partie, les résultats de photoconductivité, photoluminescence, les mesures de cinétique et

les mesures de gain seront présentés et discutés en terme du modèle des procédés de recombinaison qui aura été décrit dans le deuxième chapitre.

## Chapitre II: Théorie

### Introduction

Ce chapitre de théorie utile à la compréhension des résultats qui seront présentés dans le chapitre IV sera divisé en cinq parties: la première partie présentera une discussion en détails du modèle de Guzzi et Grilli<sup>(22)</sup> des niveaux d'énergie dans le composé  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  et de ses procédés de recombinaison; la seconde traitera brièvement du phénomène de photoconduction dans les solides semiconducteurs; dans la troisième partie un modèle simplifié du comportement du composé sous des hautes intensités d'excitation sera décrit, permettant d'obtenir une idée très générale de l'allure des courbes de PC et PL en fonction de l'intensité; dans la quatrième section sera présentée une brève discussion du phénomène d'inversion de population et les conditions nécessaires pour l'accomplir dans un système à trois niveaux d'énergie; finalement, dans la cinquième section un court aperçu des transitions énergétiques possible d'une molécule de colorant à laser sera donné pour faciliter la discussion expérimentale du chapitre III.

i) Modèle des niveaux d'énergie du  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  <sup>(22)</sup>

La structure cristalline des monocristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  fabriqués par déposition de vapeur d'iode est une maille spinel inversé <sup>(17, 23)</sup> dont le schéma est présenté dans la figure 2.1. Les sites octaédriques de ce cristal sont occupés par des ions  $\text{In}^{3+}$  tandis que les sites tétraédriques sont occupés par des ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Cette maille existe lorsque le cristal est à une température inférieure à 403 K. Au-dessus de cette température, il y a une transition ordre-désordre qui détruit la maille <sup>(23)</sup>.

La grande densité de niveaux d'énergie présents à l'intérieur du gap interdit est due à des échanges de sites entre les ions  $\text{In}^{3+}$  et les ions  $\text{Cd}^{2+}$ , créant ainsi des centres donneurs et accepteurs en égale quantité donnant donc un semiconducteur compensé <sup>(8)</sup>. Un autre type d'impureté qui occasionne d'autres niveaux dans le gap sont les vacances des ions  $\text{S}^{2+}$ .

Le schéma de ces niveaux d'énergie existant dans les monocristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  est présenté dans la figure 2.2. Les flèches numérotés sur ce diagramme représentent les transitions pertinentes au sujet de ce rapport; également les énergies indiquées correspondent à ces transitions respectives. La transition 1 correspond à l'excitation intrinsèque du  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$

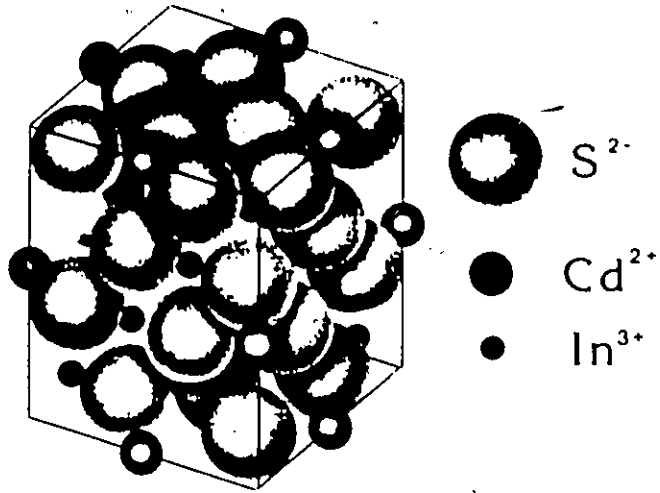


Figure 2.1 Schéma de la maille spinel

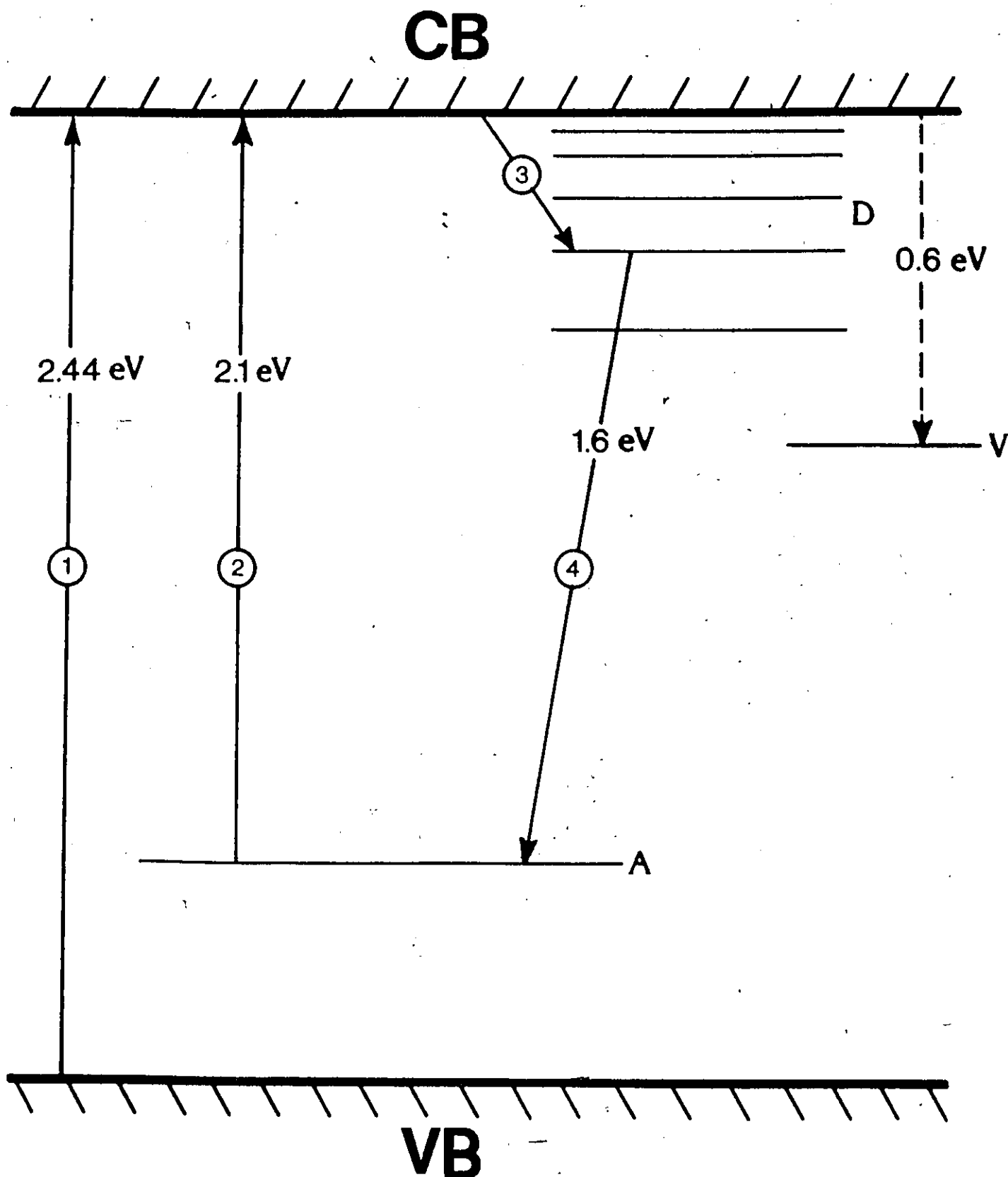


Figure 2.2 Schéma des niveaux d'énergie du CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

avec la valeur du gap interdit indirect donné de 2.44 eV<sup>(3)</sup> à une température de 0 K. Celui-ci diminue jusqu'à 2.28 eV à 300 K. La transition 2 représente l'excitation extrinsèque considérée ici, c'est-à-dire entre les niveaux accepteurs A et la bande de conduction, d'une énergie d'environ 2.15 eV à 4.2 K. Les niveaux donneurs D sont généralement décrits comme ayant une distribution exponentielle sous la bande de conduction<sup>(8)</sup> se prolongeant jusqu'à une profondeur de 1 eV sous cette bande. La transition 3 non-radiative correspond au piégeage des électrons libres dans ces niveaux donneurs D, s'accomplissant très rapidement après l'arrivée des électrons à la bande de conduction (de l'ordre de la nanoseconde)<sup>(8)</sup>. La transition 4 entre les niveaux donneurs et les niveaux accepteurs (transition D-A) est radiative et donne lieu à une large bande gaussienne en énergie de luminescence centrée à une énergie de 1.62 eV (765 nm) à 300 K. C'est cette bande de luminescence qui est d'intérêt particulier pour ce projet.

On note également la présence des centres V (dû aux vacances d'ions de soufre) situés à environ 0.6 eV sous la bande de conduction<sup>(25)</sup>. Il est généralement accepté que ces niveaux ne jouent un rôle important qu'aux très basses températures où elles présentent une alternative aux électrons libres qui seraient normalement piégés par les donneurs D. Ces niveaux V vont donc influencer la population relative des niveaux D et A et donnent lieu à une bande de luminescence centrée à 1.85 eV (670nm) telle qu'observée récemment<sup>(26)</sup> mais qui n'a pas été étudiée ici. Il

n'est pas clair si et comment ces niveaux influencent l'inversion  
de population aux basses températures

## ii) Photoconduction (27)

Cette section fera l'objet d'une discussion brève de la photoconductivité dans les solides semiconducteurs. Etant donné que ce sont des mesures de photoconductivité qui sont à l'origine de ce projet de recherche, il est important de donner ici quelques notions fondamentales pour mieux comprendre la signification de ces mesures. Le but des quelques équations présentées ici est d'obtenir une relation du signal PC en fonction de l'intensité d'excitation de l'échantillon semiconducteur.

a) Le phénomène de photoconduction est dû à un changement du nombre de porteurs libres lorsque le matériel considéré est exposé à une source de lumière. La conductivité initiale dans ce matériel, dans ce cas-ci un cristal semiconducteur, peut être exprimée par la relation

$$\sigma = e [ n\mu_e + p\mu_p ] , \quad (2.1)$$

où  $n$  et  $p$  sont les concentrations de porteurs libres dues aux électrons et aux trous respectivement;  $\mu_e$  et  $\mu_p$  sont les mobilités de ces mêmes types de porteurs respectifs. Le changement de la conductivité dû à la source lumineuse est donné par l'équation

$$\delta\sigma = e [\delta n\mu_e + n\delta\mu_e + \delta p\mu_p + p\delta\mu_p] \quad (2.2)$$

En ce qui concerne le changement de la mobilité des porteurs, plusieurs variations différentes avec la température peuvent être possibles, dépendant de quel processus de dispersion des porteurs est présent. Pendant l'excitation de l'échantillon par le faisceau laser utilisé dans ce projet, d'une durée de l'ordre du microseconde, la quantité d'énergie transmise au semiconducteur est trop faible pour causer un changement de température suffisamment grand pour engendrer les effets mentionnés plus haut. On choisira donc d'ignorer les deux termes contenant des variations de la mobilité dans l'équation (2.2), de façon à obtenir pour le changement de conductivité

$$\delta\sigma = e [\delta n\mu_e + \delta p\mu_p] \quad (2.3).$$

Cela nous amène donc à considérer les processus pouvant influencer les concentrations de porteurs libres.

b) Le changement de la densité du nombre de porteurs libres, que ce soit des électrons ou des trous, dépend essentiellement de deux variables:  $f$ , le nombre de paires électrons-trous créé par seconde et par unité de volume dans le semiconducteur dû au faisceau incident de photons et  $\tau$ , la durée de vie des porteurs libres. On a donc

$$f\tau = \delta n \quad (2.4)$$

$$\text{et} \quad f\tau = \delta p \quad (2.5).$$

La durée de vie des porteurs libres est dans ce cas-ci essentiellement le temps passé dans la bande de conduction par les électrons (ou dans la bande de valence pour les trous) avant une recombinaison électron-trou ou avant le piégeage d'un des porteurs. La durée de vie dépend donc du libre parcours moyen des porteurs et donc de la section efficace des centres de recombinaison et des pièges, qui eux sont fonction du type et de la concentration des impuretés dans le cristal.

Si on utilise les équations 2.4 et 2.5, on obtient pour le changement de conductivité l'équation suivante

$$\delta\sigma = qe ( \mu_e \tau_n + \mu_p \tau_p ) \quad (2.6).$$

Le niveau de fermi  $E_f$  pour les électrons est normalement défini tel que, à l'équilibre thermique, on a la relation:

$$n = N_C \exp \left[ - \frac{(E_C - E_{fn})}{kT} \right] \quad (2.7)$$

où  $N_C$  est la densité d'état d'énergie pour les électrons dans la bande de conduction. En utilisant la même approche, on peut définir un quasi-niveau de fermi  $E_{fn}$  pour les électrons dans le photoconducteur, tel qu'à l'équilibre, on a

$$(n + \delta n) = N_C \exp \left[ - \frac{(E_C - E_{fn})}{kT} \right] \quad (2.8)$$

et une expression similaire pour les trous

$$(p + \delta p) = N_V \exp \left[ - \frac{(E_{fp} - E_V)}{kT} \right] \quad (2.9)$$

où  $N_V$  est la densité des états d'énergie pour les trous dans la bande de valence.

Supposons maintenant que le gap interdit contienne un certain nombre de niveaux d'impuretés, avec une section efficace de capture d'électrons  $s_n$  par un centre vide, et  $s_p$  pour les trous par un centre contenant un électron. Une fois capturé par un de ces centres, si l'électron a une plus grande probabilité d'être réexcité thermiquement à la bande de conduction, on appellera ce centre un piège d'électron. Si par contre l'électron a une plus grande probabilité de retomber dans la bande de valence, i.e. dans son état fondamental, on l'appellera un centre de recombinaison. Il doit donc exister un niveau de démarcation  $D_n$  pour les électrons séparant les niveaux de pièges des centres de recombinaison. Sa position peut être exprimé par l'équation

$$|D_n - E_C| = |E_{fn} - E_C| + kT \ln \left| \frac{n s_n}{p s_p} \right| \quad (2.10).$$

Similairement pour les trous

$$|D_p - E_V| = |E_{fp} - E_V| - kT \ln \left| \frac{n s_n}{p s_p} \right| \quad (2.11).$$

Egalement, si  $n_r$  est la densité de centres de capture de trous contenant un électron et  $p_r$  la densité de centres de capture

contenant un trou, et si  $v$  est la vitesse des électrons et des trous dans le cristal semiconducteur, on voit que la durée de vie des électrons libres sera

$$\tau_n = \frac{1}{p_r v s_n} \quad (2.12)$$

et celle des trous sera

$$\tau_p = \frac{1}{n_r v s_p} \quad (2.13).$$

Il suit donc que  $\delta n$  et  $\delta p$  peuvent être exprimés par les deux équations suivantes

$$\delta n = f \tau_n = \frac{f}{p_r v s_n} \quad (2.14a)$$

$$\delta p = f \tau_p = \frac{f}{n_r v s_p} \quad (2.14b)$$

pourvu que le libre parcours moyen des porteurs libres soit plus grand que le diamètre du disque correspondant aux sections efficaces de capture  $s_n$  et  $s_p$ .

Dans le cas du  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , la densité de niveaux accepteurs vides est beaucoup plus petite que la densité des niveaux accepteurs contenant un électron en absence d'illumination (ceci est dû au fait que ce composé est un semiconducteur compensé). Généralement, on suppose également que les niveaux donneurs (vides sans illumination) sont distribués exponentiellement sous la bande de conduction <sup>(8)</sup>. On peut donc écrire pour cette distribution:

$$N_t = A \exp \left[ - \frac{|E_c - E_t|}{kT_1} \right] \quad (2.15)$$

où la température  $T_1$  est un paramètre qui permet d'ajuster la rapidité avec laquelle la densité des niveaux  $N_t$  diminue en-dessous de l'énergie de la bande de conduction  $E_c$ .  $A$  est une constante et  $T_1 < T$ , avec  $T$  la température à laquelle les mesures sont prises.

Si maintenant on illumine l'échantillon avec une source quelconque (pourvu que les photons émis par celle-ci aient assez d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence jusqu'au moins dans les niveaux donneurs), le quasi-niveau de fermi  $E_{fn}$  pour les électrons se rapprochera de  $E_c$  avec l'augmentation de  $\delta n$ . En négligeant l'écart entre le niveau de démarcation  $D_n$  et  $E_{fn}$ , les niveaux d'énergie situés entre le quasi-niveau de fermi et le niveau de fermi  $E_f$  initial (qui sont des niveaux donneurs) seront maintenant des centres de recombinaison. On peut donc calculer le nombre de ceux-ci par l'équation suivante

$$\begin{aligned} P_r &= \int_{E_f}^{E_{fn}} N_t(E) dE \\ &= \int_{E_f}^{E_{fn}} A \exp \left( - \frac{|E_c - E_t|}{kT_1} \right) dE_t \\ &\approx kT_1 N_t(E_{fn}) \end{aligned} \quad (2.16).$$

Substituant ce résultat dans l'équation (2.14a), on obtient

$$\delta n = \frac{f}{kT_1 A \exp\left(-\frac{|E_C - E_{fn}|}{kT_1}\right) v s_n} \quad (2.17).$$

et par définition on a

$$\begin{aligned} \delta n &= N_C \exp\left(-\frac{|E_C - E_{fn}|}{kT}\right) \\ &= N_C \exp\left(-\frac{|E_C - E_{fn}|}{kT} \frac{T_1}{T}\right) \end{aligned} \quad (2.18).$$

Si on résout maintenant l'équation (2.18) pour l'exponentielle que l'on trouve dans (2.17) et que l'on substitue ce résultat dans (2.17), on obtient

$$\delta n = \left[ \frac{f N_C T / T_1}{kT A v s_n} \right]^{T_1 / (T + T_1)} \quad (2.19).$$

En utilisant (2.3), on voit que

$$\begin{aligned} \delta \sigma &\propto \delta n \\ &\propto f^{T_1 / (T + T_1)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

et en négligeant  $\sigma$  en absence d'illumination (i.e. la conductivité à l'obscurité), on obtient

$$PC \propto f^{T_1 / (T + T_1)} \quad (2.21).$$

Donc le signal PC peut avoir une variation sous-linéaire avec l'intensité d'excitation, et en traçant le graphique du logarithme du signal PC en fonction du logarithme de l'intensité incidente

sur l'échantillon, on obtiendra une droite de pente égale à  $T_1/(T+T_1) \leq 1$ . C'est ce cas qui s'applique au  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  à de basses intensités d'excitation<sup>(33)</sup> et est en accord avec les résultats obtenus ici pour la photoconductivité lorsque l'intensité d'excitation est inférieure à la valeur où des effets non-linéaires sont observés.

iii) PC et PL: hautes intensités d'excitation

L'équation donnant la variation du signal de photoconductivité en fonction de l'intensité de l'excitation développée dans la section précédente n'est valable que dans le cas où le nombre de porteurs excités est inférieur au nombre de porteurs disponibles. Dans le cas de l'excitation extrinsèque, ceci implique que le nombre de porteurs excités doit être beaucoup plus petit que le nombre de centres accepteurs A dans le  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

Il est possible d'élaborer un modèle simplifié pour le cas où l'excitation se fait à de plus hautes intensités si le composé sous excitation, extrinsèque est traité comme un système à 3 niveaux (dans le cas de l'excitation intrinsèque, le nombre de porteurs excités n'approchera pas du nombre de porteurs disponibles dans la bande de valence dans les expériences faites ici) avec les notations suivantes:

- niveau 1 : niveaux accepteurs;
- niveau 2 : niveaux donneurs;
- niveau 3 : bande de conduction.

Les équations donnant les taux de changements de population

de ces 3 niveaux sont les mêmes que celles utilisées dans le cas d'un laser à 3 niveaux classique, i.e.

$$\begin{aligned} \frac{dN_3}{dt} &= W_p(N_1 - N_3) - N_3 T_{32} \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_3 T_{32} - N_2 T_{21} \\ \frac{dN_1}{dt} &= W_p(N_3 - N_1) + N_2 T_{21} \end{aligned} \quad (2.22)$$

avec la condition

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_3}{dt} = 0 \quad (2.23),$$

où  $W_p$  est le taux de pompage des électrons du niveau 1 au niveau 3,  $N_i$  est la population du niveau  $i$ ,  $T_{ij}$  est le taux de transitions entre les niveaux  $i$  et  $j$ , et  $N_A$  est le nombre de centres accepteurs.

Dans le cas qui nous intéresse ici, la durée de vie des électrons dans le niveau 3 est très courte ( $10^{-9}$  s<sup>(8)</sup>), ceux-ci étant piégés par les niveaux donneurs où leurs durées de vie est de l'ordre de  $10^{-5}$  s<sup>(10)</sup>, donc  $T_{21} \gg T_{32}$ . On peut donc utiliser l'approximation qu'à l'équilibre, la population du niveau 3 est négligeable par rapport à celle du niveau 2. Si on utilise cette condition pour modifier les équations précédentes, on obtient un système de deux équations différentielles couplées pour les populations des niveaux 1 et 2:

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} &= W_p N_1 - T_{21} N_2 \\ \frac{dN_1}{dt} &= T_{21} N_2 - W_p N_1 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si on résout ces équations pour  $N$ , on obtient

$$N_2 = \frac{W_p N_A - \exp(-(W_p + T_{21})t)}{W_p + T_{21}} \quad (2.25).$$

Cette expression pour la population du niveau 2 peut donner une indication très générale de la variation du signal de photoluminescence provenant des transitions D-A dans le composé. Egalement, si l'on ne considère que la contribution électronique au photocourant, et que celle-ci dépend d'une réexcitation thermique des électrons du niveau 2 au niveau 3 pour une courte durée de temps, la variation de la population du niveau 2 avec l'intensité d'excitation peut aussi donner une indication générale de la variation du PC avec les hautes intensités d'excitation.

Pour obtenir un calcul d'ordre de grandeur avec cette équation, il faudra obtenir une expression pour le taux de pompage  $W_p$ . A partir du taux de puissance absorbée par unité de volume, une telle expression peut être dérivée<sup>(28)</sup>, donnant

$$W_p = 4nI (\Phi\sigma f/E) \quad (2.26)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu excité,  $I$  est l'intensité d'excitation,  $\Phi$  est l'efficacité quantique d'absorption,  $\sigma$  est la section efficace des porteurs devant être excités,  $E$  est l'énergie des photons incidents et  $f$  est une fonction qui tient compte de l'atténuation de l'intensité de

pompage dans le milieu pouvant être approximée par  $\exp(-\text{coefficient d'absorption} \times \text{épaisseur du milieu})$ .

Si on prend  $4n \approx 10$ , un coefficient d'absorption  $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$  pour une longueur d'onde d'excitation de 600 nm (cf. chapitre IV),  $\Phi = 1$ ,  $E = 2.1 \text{ eV}$  et  $\sigma$  qui peut être obtenu à partir du coefficient d'absorption et du nombre de porteurs disponibles (28) donnant  $\sigma = 10^{-22} \text{ cm}^2$  (en utilisant  $N_A \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (4)) et un échantillon d'une épaisseur de 2 mm, on obtient  $W_p = I * 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{J}$  excitations par secondes. Egalement, avec  $T_{21} \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$  (10), on obtient la courbe représentée dans la figure 2.3 qui donne la variation de la population du niveau  $N_2$  en fonction de l'intensité d'excitation, telle que décrite par ce modèle très simplifié. On voit le comportement très linéaire de la population jusqu'à ce que le nombre de porteurs excités devienne comparable au nombre de centres accepteurs présents dans le composé où il y a saturation très rapide de la population à une intensité de l'ordre de  $10^8 \text{ W/m}^2$ . L'allure de cette courbe est très similaire à celle des courbes de photoconductivité et de photoluminescence obtenues en fonction de l'intensité d'excitation qui seront présentées dans le chapitre IV.

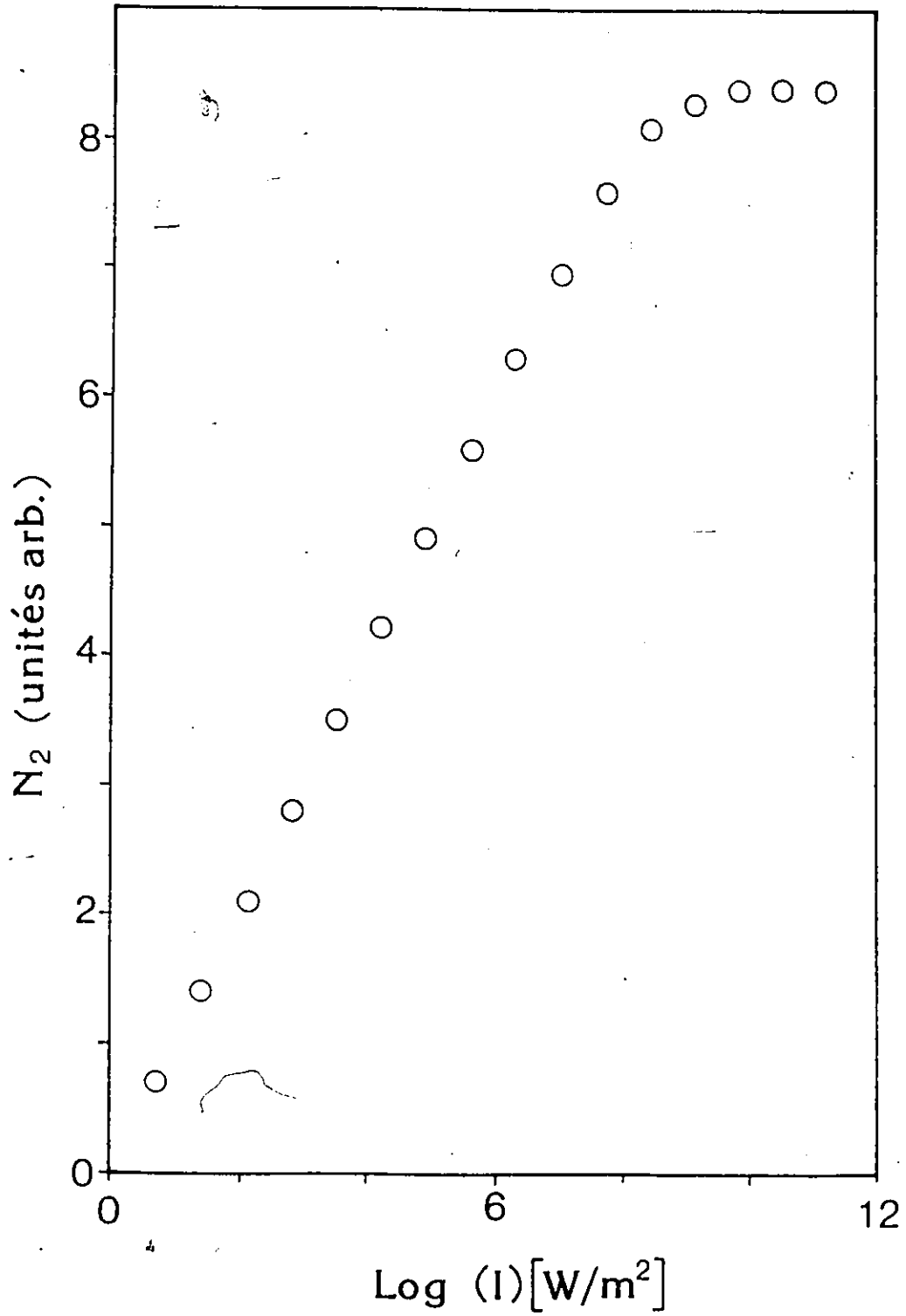


Figure 2.1 Population du niveau excité 2 en fonction de l'intensité d'excitation.

iv) Lasers semiconducteurs pompés optiquement (29-30)

Le pompage optique d'un semiconducteur est caractérisé par l'excitation des centres actifs par l'absorption de photons d'une énergie spécifique, permettant ainsi une grande sélectivité dans le pompage du milieu, avec comme limitations les lois des transitions permises et interdites. Ainsi, dans le cas du pompage cohérent optique, le milieu peut servir d'amplificateur de radiation cohérente, aussi bien que de convertisseur de fréquence optique (e.g. pour déplacer un pulse laser ultra-violet d'un laser excimer vers les longueurs d'onde du visible). Egalement, notons que dans le cas de ce type de pompage, il y a toujours présence d'un procédé inverse d'émission induite avec essentiellement la même probabilité que l'absorption permettant ainsi certains des usages mentionnés plus haut.

Le taux d'absorption de la radiation de pompage dans ce cas-ci sera donné par l'équation suivante:

$$W_p = B_{12} \rho_{12} n_1 \quad (2.27)$$

où  $\rho_{12}$  est la densité d'énergie des photons incidents à la fréquence d'excitation,  $B_{12}$  est le coefficient d'Einstein pour l'absorption de la radiation entre les niveaux 1 et 2 dans la figure 2.4 qui représente un semiconducteur simple à deux niveaux et  $n_1$  est la densité d'états d'énergie dans le niveau 1. On a également le procédé inverse d'émission induite dont le taux de transitions est donné par

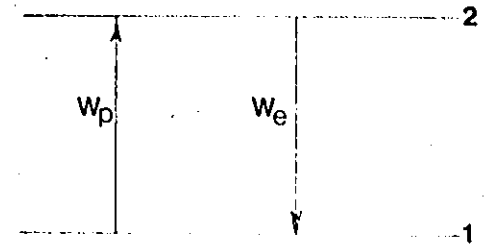


Figure 2.4

$$W_e = B_{21} \rho_{12} n_2 \quad (2.28)$$

où  $B_{21}$  est le coefficient d'Einstein pour cette transition et  $n_2$  est la densité d'états d'énergie disponibles dans le niveau 2. En utilisant la loi de Boltzmann et la loi de Planck à l'équilibre thermique de ce système, il est possible de démontrer que  $B_{12} = B_{21} = B^{(28)}$ . Maintenant, si  $A_{21}$  est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée entre les niveaux 2 et 1, le taux de transitions entre ces deux niveaux est donné par

$$T_{21} = W_e + A_{21} \quad (2.29)$$

Les équations régissant les densités de population entre ces deux niveaux sont donc

$$\begin{aligned} n_1 \rho_{12} B - n_2 \rho_{12} B - A_{21} n_2 &= 0 \\ n_1 + n_2 &= n \end{aligned} \quad (2.30)$$

où  $n$  est le nombre total de centres actifs par unité de volume dans le cristal. Si on dénote  $n' = n_2 - n_1$ , on obtient, en résolvant les équations (2.30)

$$n' = -n \frac{A_{21}}{2W_p + A_{21}} \quad (2.31).$$

Si on introduit le taux de pompage  $\Omega$  défini comme la probabilité qu'un centre soit excité au niveau 2, on aura dans ce cas-ci  $\Omega = W_p$  et

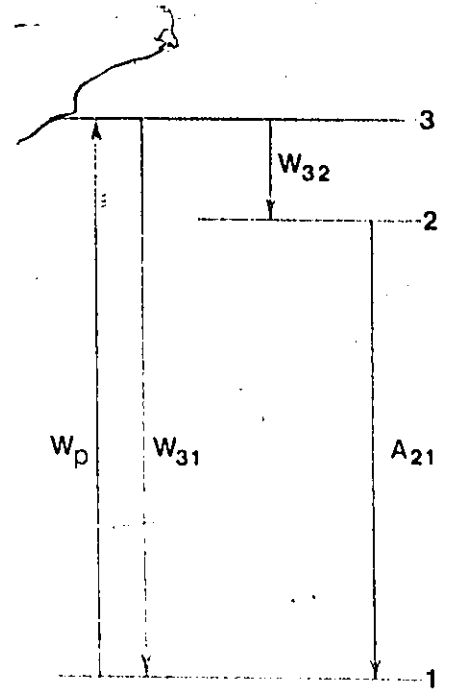
$$\frac{n'}{n} = - \frac{A_{21}}{2\Omega + A_{21}} \quad (2.32).$$

On voit donc que quelque soit la valeur de  $\Omega$ ,  $n'$  demeure négatif et il n'y a donc pas possibilité d'inversion de population.

Considérons de la même façon un système à trois niveaux, tel que représenté dans la figure 2.5, et rappelons que les équations d'équilibre sont données par

$$\begin{aligned} -n_2 A_{21} + n_3 T_{32} &= 0 \\ n_1 W_p - n_3 (T_{31} + T_{32}) &= 0 \\ n_1 + n_2 + n_3 &= n \end{aligned}$$

(2.33)



où  $T_{32}$  et  $T_{31}$  sont les taux de transitions entre les niveaux 3 et 2 et entre les niveaux 3 et 1 respectivement, incluant les transitions non-radiatives.  $W_p$  est le taux d'excitation des électrons du niveau fondamental 1 au niveau excité 3. Si on résout les équations (2.33), on obtient

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{n}{D} A_{21} (T_{31} + T_{32}) \\ n_2 &= \frac{n}{D} W_p T_{32} \end{aligned} \quad (2.34)$$

et  $n_3 = n - n_2 - n_1$

où  $D$  est le déterminant du système d'équations (2.33). Si on résout maintenant les équations (2.34) pour  $n' = n_2 - n_1$ , on obtient, en substituant la bonne expression pour  $D$

$$\frac{n'}{n} = \frac{W_p T_{32} - A_{21} (T_{31} + T_{32})}{A_{21} (W_p + T_{31} + T_{32}) + W_p T_{32}} \quad (2.35)$$

Le taux de pompage  $\Omega$  dans ce cas-ci est donné par la probabilité d'excitation des niveaux 1 à 3 multipliée par la fraction de la population du niveau 3 qui tombera dans le niveau 2, donc

$$\Omega = \frac{W_p T_{32}}{T_{31} + T_{32}} \quad (2.36).$$

On obtient donc que

$$\frac{n'}{n} = \frac{\Omega - A_{21}}{A_{21} + \Omega \left(1 + \frac{A_{21}}{T_{32}}\right)} \quad (2.37).$$

Donc, si on a la condition  $\Omega > A_{21}$ , l'inversion de population entre les niveaux d'énergie 1 et 2 devient possible. Evidemment, il y a deux façons d'accomplir ceci: soit qu' $\Omega$  soit très grand, i.e. un taux de pompage élevé, ou bien qu' $A_{21}$  soit très faible i.e. une durée de vie très longue dans le niveau supérieur. Dans le cas étudié ici, c'est une combinaison d'une durée de vie assez longue (10  $\mu$ s) et d'excitation sous de hautes intensités ( $10^9$  W/m<sup>2</sup>) qui donne des résultats positifs.

Considérons maintenant qu'un milieu semiconducteur quelconque a été préparé en état d'inversion de population. Supposons également qu'un faisceau lumineux de fréquence  $f_{12}$  et d'intensité  $I$  soit incident sur ce milieu, où  $f_{12}$  est la fréquence d'un photon d'énergie égale à la séparation entre les niveaux 1 et 2. Si  $\rho$  est la densité d'énergie de ce faisceau, on aura  $I = \rho \cdot v$  où  $v$  est

la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. Avec  $N$  photons par unité de volume dans le faisceau,  $\rho = h f_{12} N$ , où  $h$  est la constante de Planck et on obtient pour l'intensité

$$I = h f_{12} N v \quad (2.38).$$

Donc lorsque ce faisceau atteindra le milieu préparé de telle sorte que  $f_{12} = (E_2 - E_1)/h$ , il y aura création d'émission stimulée et amplification du faisceau incident en intensité puisque l'émission stimulée dominera dans ce cas le phénomène d'absorption. Si  $P$  est la densité d'énergie de fréquence  $f_{12}$  par unité de volume et par unité de temps créée par émission stimulée, on aura

$$P = (W - W_e) * h f_{12} \quad (2.39).$$

Puisque  $\rho_{12} = N h f_{12}$ , on obtient donc

$$P = (n_2 - n_1) B N h^2 f_{12}^2$$

$$\text{ou } P = (B h f_{12} / v) (n_2 - n_1) I \quad (2.40).$$

La quantité  $\sigma_{12} = B h f_{12} / v$  est la section efficace d'émission stimulée. Donc

$$P = \sigma_{12} (n_2 - n_1) I \quad (2.41).$$

La direction  $z$  est choisie comme représentant la direction parallèle à l'axe de la région en état d'inversion de population, i.e. la direction le long de laquelle se propagera l'émission stimulée. Une épaisseur  $\delta z$  du milieu situé à une position  $z$  le long de cet axe sera donc soumise à une intensité  $I(z)$  d'illumination et émettra une intensité  $I(z) + \delta I$ . Cette augmentation sera proportionnelle à  $I(z)$  et à l'épaisseur du milieu amplificateur, obéissant à la relation

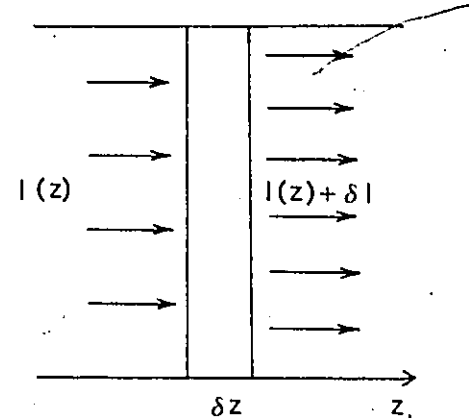


Figure 2.6

$$\delta I = g' I(z) \delta z \quad (2.42).$$

La variable  $g'$  est le coefficient de gain optique dans ce milieu. Si le faisceau a une section efficace de dimension  $s$ , l'augmentation du flux de l'illumination à travers cette surface sera reliée à la puissance générée dans le volume considéré par l'équation

$$s \delta I = P(z) s \delta z \quad (2.43).$$

Si on compare les équations (2.42) et (2.43), il est apparent que

$$P(z) = g' I(z) \quad (2.44),$$

et donc, d'après (2.41),

$$g' = \sigma_{12} (n_2 - n_1) \quad (2.45),$$

Si on intègre maintenant l'équation (2.42) sur tout le milieu inversé, en laissant la région  $\delta z$  devenir infiniment petite, on obtiendra

$$I = I_0 e^{g't} \quad (2.46),$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente sur le milieu, et  $t$  est la longueur de la région en état de population inversée.

Considérons maintenant le cas particulier où le milieu semiconducteur est excité à  $90^\circ$  de son axe longitudinal (cf. figure 2.7). Si la longueur d'excitation est variée de  $z$  à  $z + dz$ , la région de volume  $Adz$  contribuera une intensité d'émission spontanée par unité de volume additionnelle de  $I_s$  qui sera émise dans la direction de la région excitée, c'est-à-dire dans le petit angle solide le long de l'axe d'excitation. L'intensité contributive à la luminescence totale sera donc

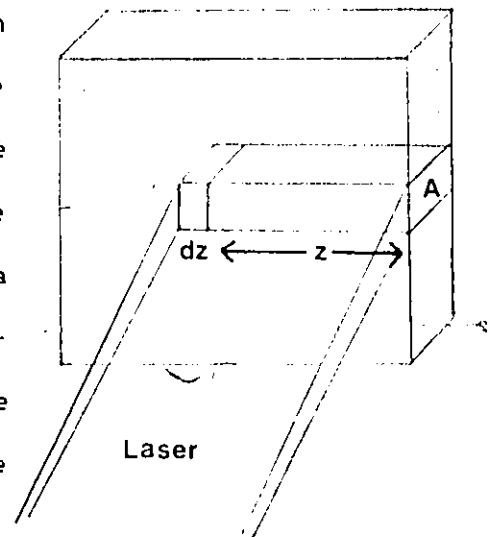


Figure 2.7

$$I_0 = I_s Adz \quad (2.47).$$

Lorsque ces photons se propageront dans la région excitée, le changement de l'émission stimulée totale de l'échantillon sera donnée par

$$dI = I_s A e^{gz} dz \quad (2.48),$$

où  $g$  est le gain optique net ( $g = g' - \alpha$ ,  $\alpha =$  coefficient d'absorption). Maintenant si la longueur  $z$  de la région excitée varie de  $z = 0$  à  $z = l$ , l'intensité totale émise sera

$$\int_0^l dI = \int_0^l I_s A e^{gz} dz$$

$$I_l = I_s A \frac{(e^{gl} - 1)}{g}$$

$$I_l = \frac{\Phi}{g} (e^{gl} - 1) \quad (2.49),$$

où  $\Phi$  est une constante. Cette équation permet donc d'obtenir la variation de l'intensité de l'émission stimulée en fonction de la longueur d'excitation de l'échantillon et donc le gain.

v) Colorants organiques (30,31)

Au cours de ce projet de recherche, le principal instrument de travail fut le laser à colorant CHROMATIX CMX-4. Certains détails techniques pertinents à cet appareil seront discutés dans le chapitre III. Dans cette section-ci, une brève description des niveaux d'énergie des molécules organiques utilisées dans ces liquides sera entreprise, dans le but de faciliter la discussion au chapitre III de certains problèmes rencontrés durant ce projet de recherche.

Une molécule de colorant organique est composée d'un grand nombre d'atomes donnant lieu à une distribution complexe de niveaux énergétiques électroniques, rotationnels et vibrationnels. La figure 2.8 représente un schéma de niveaux d'énergie typique et relativement simplifié d'une telle molécule, ne contenant que les aspects principaux des transitions possibles.

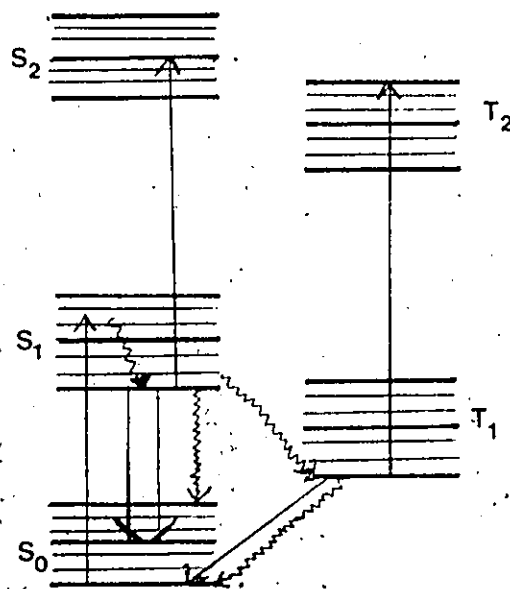


Figure 2.8

Les lignes plus épaisses représentent les états vibrationnels, tandis que les lignes étroites correspondent aux états rotationnels. Ces niveaux sont regroupés autour des états électroniques de la molécule, dénotés  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$  et  $T_2$ . L'état fondamentale est le niveau  $S_0$ .

Lorsqu'un électron dans cet état est excité à un niveau plus élevé, deux résultats sont possibles, notamment le cas où le spin de l'électron est anti-parallèle à celui de la molécule, et celui où il est parallèle. Dans ce premier cas, l'électron se trouve dans un état singlet et dans le second dans un état triplet. Puisque les transitions singlet-triplet sont accompagnés d'un renversement du spin de cet électron, celles-ci sont moins probables que les transitions singlet-singlet et triplet-triplet. Les transitions dans la figure 2.8 sont représentées par des flèches: celles qui sont solides sont des transitions optiques (accompagnées de l'absorption ou de l'émission d'un photon) pendant que les transitions non-radiatives sont représentées par des flèches ondulantes. La transition laser correspond à la flèche double.

Lorsque la molécule est pompée d'un niveau  $S_0$  à un niveau  $S_1$ , elle relaxera ensuite non-radiativement à un niveau vibrationnel de l'état électronique  $S_1$  très rapidement ( $\approx 10^{-11}$  s), abandonnant son surplus d'énergie au solvant. Cette transition est suivie par la transition laser  $S_1 \rightarrow S_0$ , en compétition avec trois autres transitions, notamment  $S_1 \rightarrow S_2$  (absorption d'un second photon),  $S_1 \rightarrow$

$S_0$  (non-radiatif) et  $S_1 \rightarrow T_1$ . Cette dernière possibilité peut être suivie par une transition additionnelle  $T_1 \rightarrow T_2$ . Toutes ces transitions diminuent l'efficacité du pompage puisqu'elles diminuent le nombre d'électrons disponibles pour la transition laser. Egalement, lorsqu'elles sont dans les niveaux  $T_1$ , les molécules doivent passer par la transition  $T_1 \rightarrow S_0$  pour revenir à l'état fondamental, et celle-ci est une transition moins probable que  $T_1 \rightarrow T_2$ , avec comme conséquence que les molécules ayant atteintes les niveaux triplets absorberont beaucoup d'énergie qui pourrait autrement être utilisée pour pomper la transition  $S_0 \rightarrow S_1$ . Puisque les molécules reviennent des niveaux triplets aux niveaux singlets avec une probabilité assez faible, le colorant s'épuisera graduellement lorsque de plus en plus des molécules seront perdues dans ces états et la puissance du laser diminuera.

### Chapitre III: Techniques Expérimentales

#### i) Préparation des Echantillons

Les monocristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  utilisés dans ce projet de recherche furent fabriqués par transport de vapeur d'iode par le groupe de Physique de l'Etat Solide de l'Université de Cagliari en Italie. Un échantillon d'environ  $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$  fut coupé de façon à obtenir des morceaux de 1 mm de côté par 4 mm de long et d'épaisseur variant entre 0.5 et 1 mm, en s'assurant d'avoir une bonne surface naturelle sur le dessus. Un autre échantillon, avec une surface d'approximativement la même grandeur mais d'une épaisseur de 2 mm a été coupé d'un autre cristal. C'est la surface naturelle qui sera excitée par le laser. Aucun polissage ne fut nécessaire sauf dans le cas de l'échantillon le plus épais où un des bouts fut coupé à l'aide d'une scie à fil et poli de façon à obtenir un signal de luminescence moins bruyant à  $90^\circ$  du faisceau excitant incident. Les échantillons sont suffisamment durs pour permettre de les mettre sur des roues à polissage sans qu'ils ne s'effritent. Par contre, si l'on utilise de la poudre de polissage de grains de plus de 5  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur du cristal diminue très rapidement. Un grain de 1  $\mu\text{m}$  pour la finition laisse une surface acceptable pour l'excitation.

## ii) Laser d'Excitation (32)

Le laser utilisé pour les excitations à haute intensité fut le laser à colorant CMX-4 de Chromatix. Son fonctionnement est relativement simple: une pompe fait circuler le colorant à travers un tube de quartz situé le long d'un axe focal d'un miroir cylindrique ellipsoïdal interne. Sur l'autre axe focal une lampe flash est placée à l'intérieur d'un autre tube de quartz pour l'empêcher d'entrer en contact avec l'eau déionisée qui remplit l'espace entre ces deux tubes. Cette eau circulant constamment refroidit les éléments de la cavité pour contrebalancer l'effet de chauffage de la lampe flash et est déionisée pour empêcher qu'une décharge électrique soit créée entre les deux électrodes de celle-ci qui est exposée à un voltage d'entre 5 et 8 kV au moment du pulse.

La luminescence du colorant est amplifiée entre deux miroirs diélectriques à positions ajustables situés aux bouts de la cavité optique. La particularité de ce laser est donc le pompage du colorant directement par une lampe flash plutôt que par un autre laser. Le faisceau résultant a une distribution gaussienne d'intensité avec un diamètre de 3 mm à la sortie et une divergence de 1 mrad. Le pulse est d'une durée de  $\approx 1.5 \mu\text{s}$  et transporte une

énergie de l'ordre de quelques millijoules; un exemple de la distribution temporelle de ce pulse est donné dans la figure 3.1.

Quatre colorants différents furent utilisés permettant de travailler dans plusieurs plages de longueurs différentes: le coumarin 102 et les rhodamines 575, 6G et 640. Sauf pour le cas de la rhodamine 6G qui fût utilisée le plus fréquemment, les durées de vie de ces colorants sont relativement courtes ( $\approx 100\ 000$  pulses, comparé à  $\approx 400\ 000$  pour la rhodamine 6G). Leurs distributions énergétiques sont représentées dans la figure 3.2; on voit que le colorant R6G est aussi le plus puissant des quatre utilisés.

Certaines difficultés rencontrées durant ce projet méritent d'être mentionnées pour éviter que les mêmes problèmes ne se reproduisent dans le futur. D'abord, durant les vagues de chaleurs de l'été, il devient parfois impossible de garder l'eau refroidissante à une température inférieure à  $24^{\circ}\text{C}$ . Durant cette période, le colorant en opération atteindra des températures aussi élevées que  $27^{\circ}\text{C}$ . Il devient difficile, à cette température, pour les molécules de colorant de libérer leur excès d'énergie tel qu'elles le font normalement pour arriver au niveau d'où la transition laser sera possible. Il semblerait également que cette haute température favorise le passage de ces molécules aux niveaux triplets où elles seront perdues en ce qui concerne la transition laser. Le résultat est une puissance plus faible que normale immédiatement après la préparation du colorant, et une durée de

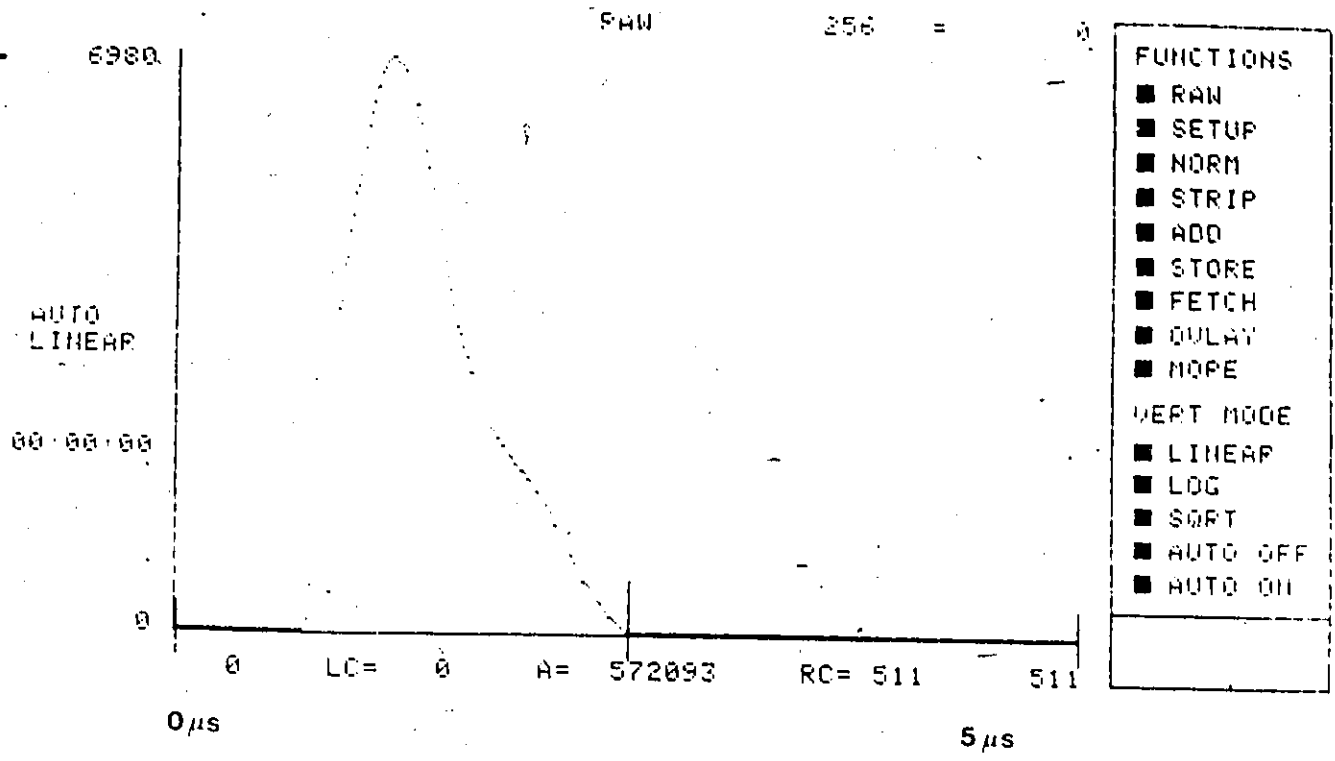
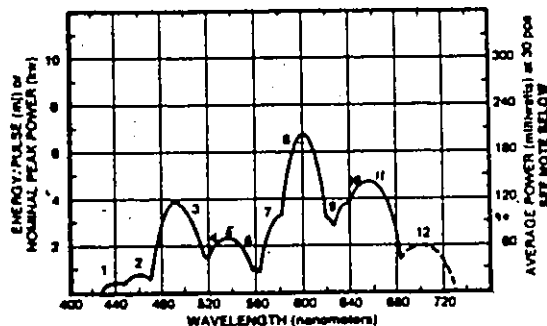
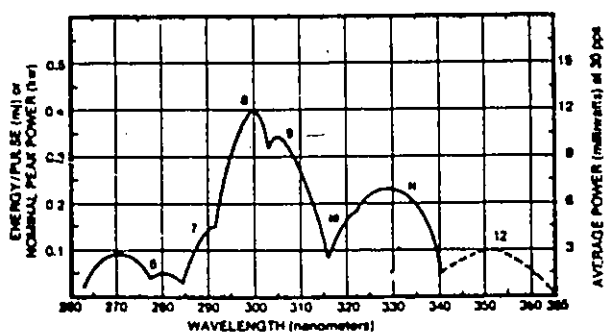


Figure 3.1 Variation temporelle du pulse du laser à colorant.

### DYE RANGES AND POWER CURVES

<u>Curve</u>	<u>Dye</u>	<u>Tuning Range (nm)</u>	<u>Peak Gain Wavelength (nm)</u>
1	Coumarin 120	435-455	442
2	Coumarin 2	445-482	460
- 3	Coumarin 102	476-518	490
4	Coumarin 30	493-540	512
5	Coumarin 522	518-567	534
6	Sodium Fluorescein	542-577	558
7	Rhodamine 575 (1:1 water/ Methanol)	566-610	590
8	Rhodamine 6G (1:1 water/ Methanol)	577-625	598
9	Rhodamine 6G (4% Ammonyx LO)	585-633	610
10	Kiton Red S	622-665	642
11	Rhodamine 640	635-700	667
12	Oxazine 170	675-730	705



NOTE: Dashed curves are for peak powers and energy per pulse only, not average power.

Figure 3.2 Spécifications des colorants utilisés.

vie très inférieure à la normale. Egalement, la puissance est très instable, rendant pratiquement impossible les mesures de gain qui demandent une stabilité de la puissance sur des périodes de dix minutes.

Le second problème concernait la perte de puissance très rapide du laser à colorant, allant jusqu'à des pertes de 75% en dix minutes. Cette puissance pouvait être regagnée en réajustant le miroir avant de la cavité optique, mais la puissance maximale pouvant ainsi être atteinte diminuait progressivement avec le temps. La source de ce problème provenait de la cavité optique elle-même: une des fenêtres de Brewster qui forment les extrémités du tube de colorant dans la cavité était en mouvement dû à la pression exercée par la circulation du colorant. L'Epoxy utilisée pour maintenir ces fenêtres en place (collées sur la monture d'acier inoxydable) peut être affaiblie par contact avec du méthanol (utilisé dans les solutions de colorant). La colle devient caoutchouteuse et permet à la fenêtre de se déplacer, changeant l'alignement du faisceau.

Il fallut utiliser une Epoxy différente pour recoller la fenêtre. Un montage spécial a également été nécessaire pour réaligner la fenêtre. Celui-ci est représenté dans la figure 3.3. Un faisceau d'alignement provenant d'un laser He-Ne est dirigé vers un miroir plan situé à 6 mètres. Ce miroir peut être ajusté de façon à être perpendiculaire au faisceau incident. On place ensuite la cavité optique près du laser He-Ne en s'assurant que le

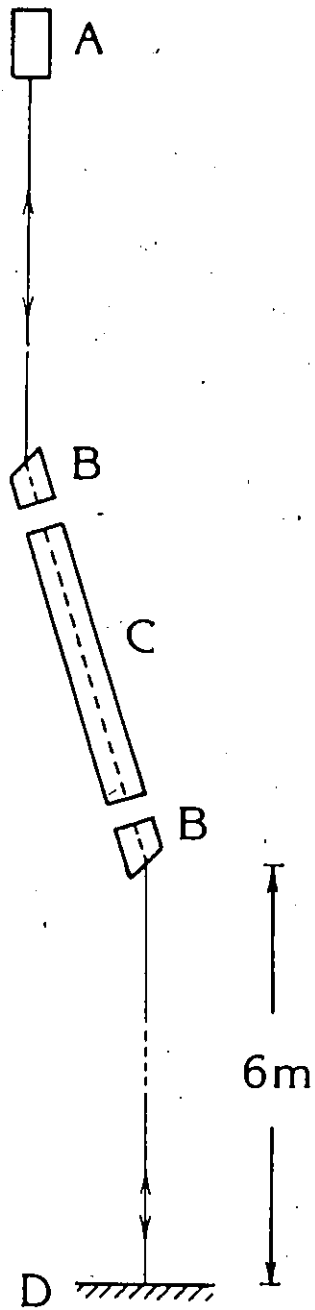


Figure 3.3 Montage pour alignement des fenêtres de Brewster:  
 A) laser He-Ne B) fenêtre de Brewster  
 C) eau ou colorant D) miroir.

faisceau d'alignement puisse la traverser. La fenêtre de Brewster désalignée est ensuite ajustée pour que le faisceau soit réfléchi sur lui-même par le miroir plan, indépendamment de l'indice de réfraction du milieu présent dans la cavité (air ou eau). Ceci assure que les deux fenêtres de Brewster sont bien parallèles l'une par rapport à l'autre.

Une fois réinstallée dans le laser à colorant, la position de la cavité optique et des miroirs arrière et avant sont ajustés avec l'aide d'un laser He-Ne, pendant qu'un mélange d'eau et de méthanol circule dans la cavité (pour s'assurer que l'indice de réfraction est le même que dans le cas où le colorant circule dans la cavité).

### iii) Mesures de Photoconductivité

Quelques mesures de photoconductivité furent prises sur les échantillons les plus minces, dont une série à basse intensité d'excitation pour déterminer à l'aide du spectre de PC si les échantillons étaient normaux, i.e. contenant une densité de niveaux d'impuretés comparable à ceux des échantillons étudiés précédemment. Une seconde série de mesures consistait en l'excitation à haute intensité des échantillons pour observer la présence de non-linéarités dans la variation du signal PC en fonction de l'intensité d'excitation.

La conductivité des échantillons utilisés est de l'ordre de  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 300K. Le choix du matériel utilisé pour faire les contacts est très important: d'abord il faut s'assurer qu'il n'y aura pas de réaction chimique entre le matériel constituant ces électrodes et le monocristal de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  (comme c'est le cas avec des électrodes d'indium). Ensuite, ces contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire qu'il ne doit pas y avoir de barrière de Schottky formée entre le cristal semiconducteur et le contact métallique. Il a été établi<sup>(33)</sup> que la peinture d'argent permet d'obtenir des contacts ohmiques et ne réagit pas avec les cristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ . Par contre, par mesure de précaution additionnelle, les contacts ne sont pas laissés sur l'échantillon pour des périodes de plus de vingt-quatre heures et sont facilement enlevés avec un peu d'acétate de n-Butyl .

Le porte-échantillon consiste en une petite plaquette de circuit imprimé en plastique normalement recouverte d'une couche de cuivre, mais dont la région centrale a été traitée pour exposer le plastique. On obtient donc deux petites surfaces de cuivre séparées par une région isolante. L'échantillon est placé au centre de la plaquette et un fil de cuivre soudé à chaque surface de cuivre est mis en contact avec le monocristal à l'aide de peinture d'argent. La plaquette peut ensuite être insérée facilement sur un support fixé à la tige d'un cryostat à température variable.

Dans le cas des mesures de photoconductivité à basse intensité, la source d'excitation est une lampe au tungstène utilisée en conjonction avec un monochromateur simple de 1 m, émettant une puissance de l'ordre de 1 mW, et ayant une résolution de l'ordre de 5 nm. Dans ce cas, on utilise un montage en double faisceau à la sortie du monochromateur, donnant directement un signal PC relatif corrigé pour les variations en intensité de la source avec la longueur d'onde. Le montage à double faisceau comporte une plaquette de quartz qui sépare le faisceau d'excitation en deux parties, une allant directement à l'échantillon dont le signal PC est envoyé à un amplificateur à détection synchrone tandis que l'autre partie du faisceau se rend à un détecteur plat au silicium dont le signal est envoyé à un second amplificateur à détection synchrone. Le premier signal est ensuite divisé par le second par un Multiplier/Divider 193 de PAR. Ce résultat final est envoyé à un enregistreur graphique.

L'échantillon monocristallin est installé dans un petit cryostat à température variable (sauf pour les mesures à 8K, où l'échantillon fut placé dans un cryostat Janis Superveritemp à circulation d'hélium gazeux), en contact thermique avec une tige de cuivre dont une extrémité peut être baignée dans de l'azote liquide. On peut donc ainsi obtenir des mesures à 300K et 100K, cette dernière température étant donnée plutôt que 77K en vertu du contact thermique imparfait entre l'échantillon et le bain d'azote liquide.

Le circuit utilisé pour capté le signal PC est présenté dans la figure 3.4. Le voltage appliqué à l'échantillon fut toujours 9 V et l'on doit s'assurer que la résistance du circuit de détection est négligeable par rapport à celle de l'échantillon. Ceci peut être vérifié en changeant la résistance du circuit par au moins un ordre de grandeur et en vérifiant que le signal PC a une réponse linéaire.

Dans le cas des mesures à de hautes intensités d'excitation, dont le schéma du montage est présenté dans la figure 3.5, la source utilisée est le laser à colorant CMX-4. Le détecteur au silicium (dénomé C dans la figure 3.4, produisant le signal de synchronisation des appareils électroniques) sera biaisé par une pile de 22½ V de façon à diminuer sa capacitance et ainsi diminuer son temps de réponse. Le circuit de détection du signal PC est le même qu'aux basses intensités, mais l'appareil de mesure est un analyseur transitoire LeCroy 3500 (voir l'Appendice pour plus de détails), qui emmagasine les signaux en mémoire avec une résolution maximale en temps de 10 ns. Les signaux sont sommés sur 100 pulses permettant ainsi d'obtenir une moyenne du photocourant, ce qui est nécessaire dû aux instabilités de puissance du laser d'un pulse à l'autre. L'appareil prend 512 prélèvements par pulse, et la résolution temporelle choisie détermine donc également la durée totale de la mesure pour chaque pulse (e.g. 10 ns x 512 prélèvements = 5.12 µs de durée par pulse). Une mesure du bruit de fond est prise pour chaque intensité utilisée et est soustraite par l'analyseur du signal de

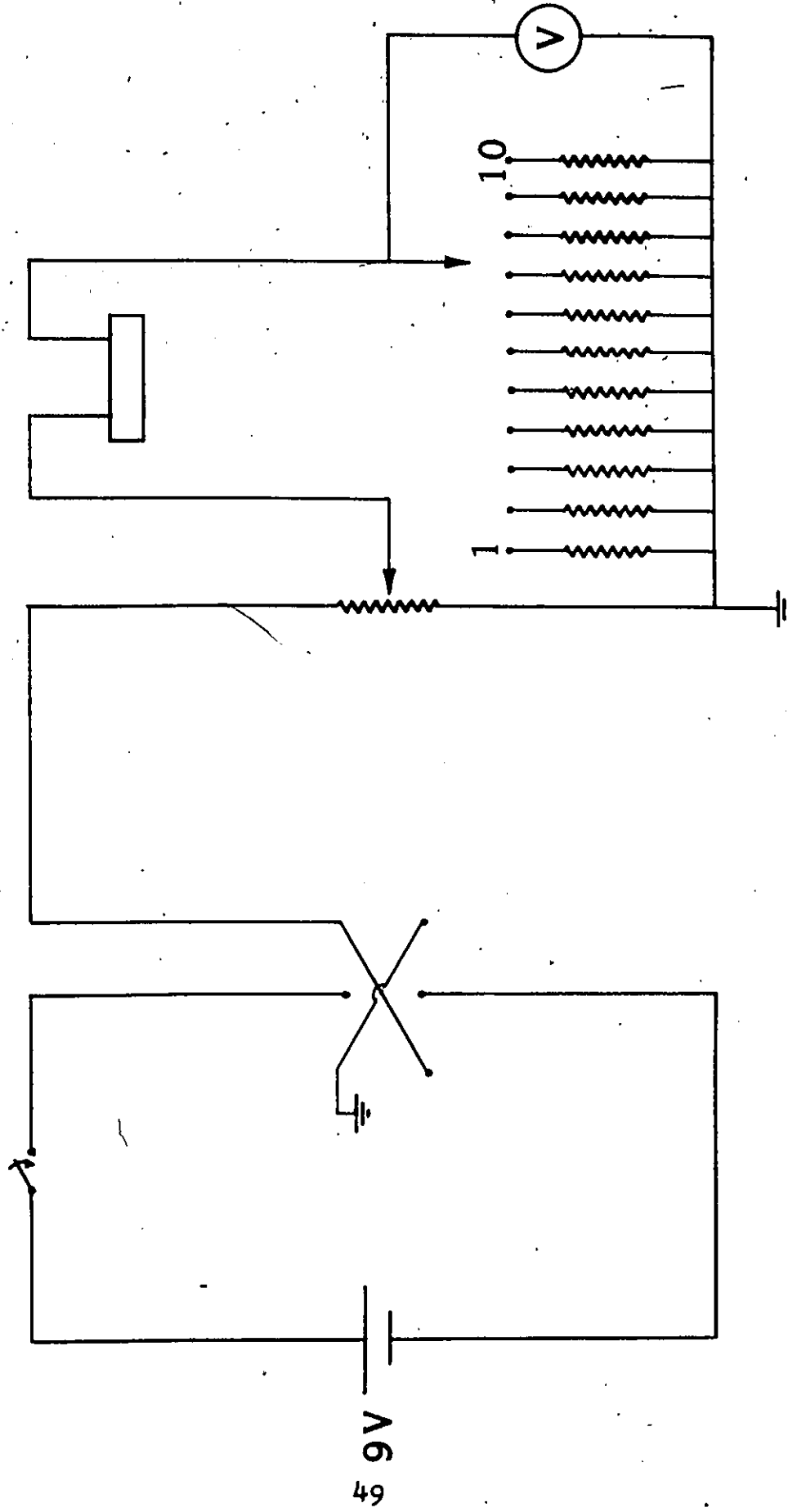


Figure 3.4 Circuit de détection pour les mesures de photoconductivité

Résistances données en ohms:

- "1- 10 2- 22 3- 47 4- 100 5- 470 6- 1k
- 7- 5k 8- 10k 9- 50k 10- 100k.

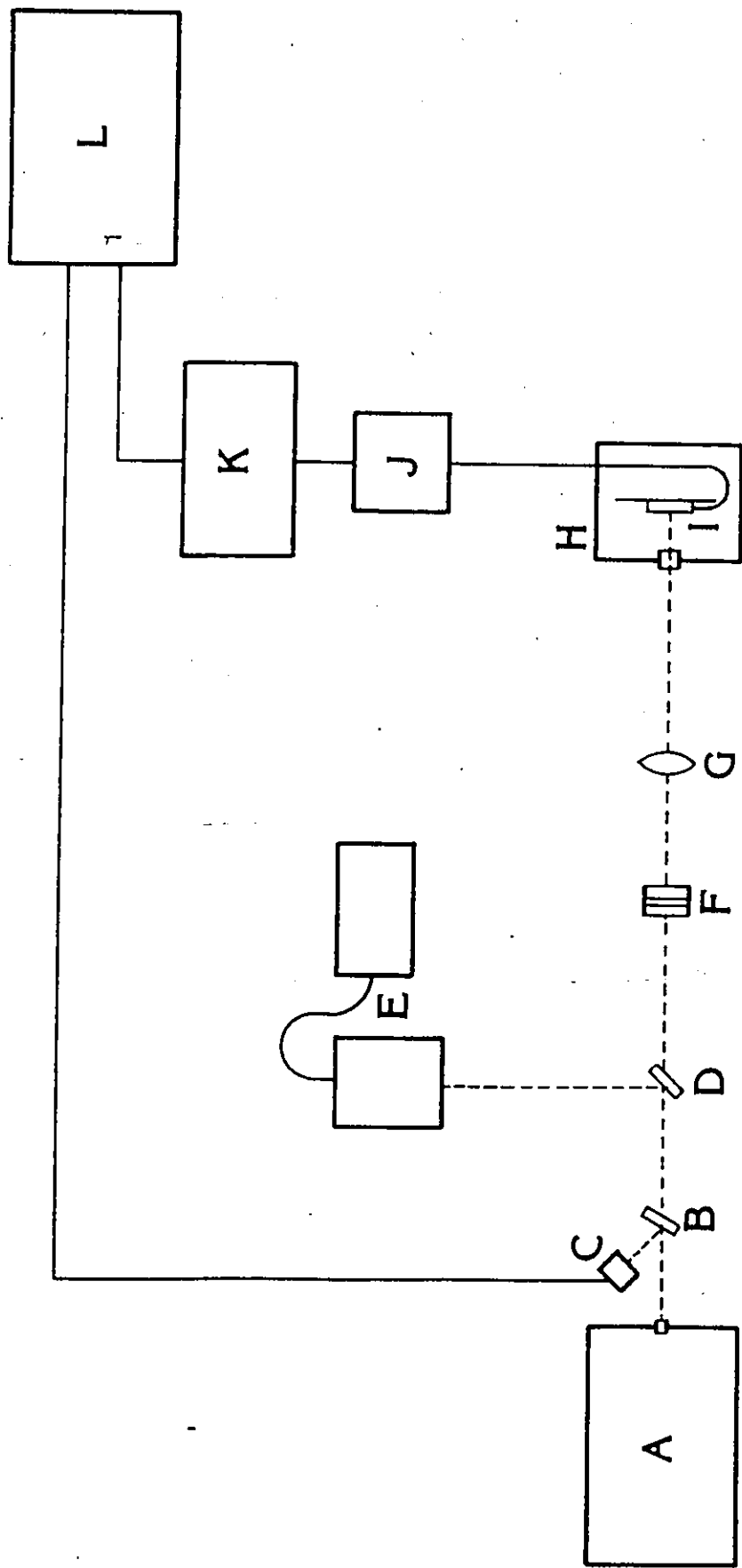


Figure 3.5 Montage pour mesures de photoconductivité: A) source  
 B) diviseur de faisceau C) détecteur au Si D) miroir  
 E) thermopile F) filtres neutres G) lentille sphérique  
 H) cryostat I) échantillon J) circuit de détection  
 K) amplificateur L) LeCroy 3500.

photoconductivité. Ces mesures peuvent ensuite être emmagasinées sur des disquettes magnétiques. Egalement, l'intensité d'excitation peut être variée en plaçant des filtres de densité neutre entre la source et l'échantillon. Ces filtres sont tous calibrés en densité optique (définie comme le logarithme en base 10 du rapport de l'intensité incidente avec l'intensité transmise).

#### iv) Photoluminescence

Le schéma du montage utilisé pour les mesures de photoluminescence est présenté dans la figure 3.6. Le faisceau laser est incident sur un diviseur de faisceau qui dévie une partie de l'intensité incidente vers un détecteur au silicium qui produira un signal de synchronisation pour les appareils électroniques dans le cas des excitations pulsées à haute intensité. Ensuite, un miroir peut être inséré à  $45^\circ$  du faisceau pour le dévier vers une thermopile calibrée pour une lecture de la puissance incidente. Une série de filtres à densité neutre peut ensuite être insérée pour varier l'intensité incidente focalisée sur l'échantillon placé à l'intérieur d'un cryostat à température variable. Un système de deux lentilles sphériques est ensuite utilisé pour coupler le signal de photoluminescence émis à la fente d'entrée d'un monochromateur avec le bon f-numéro,

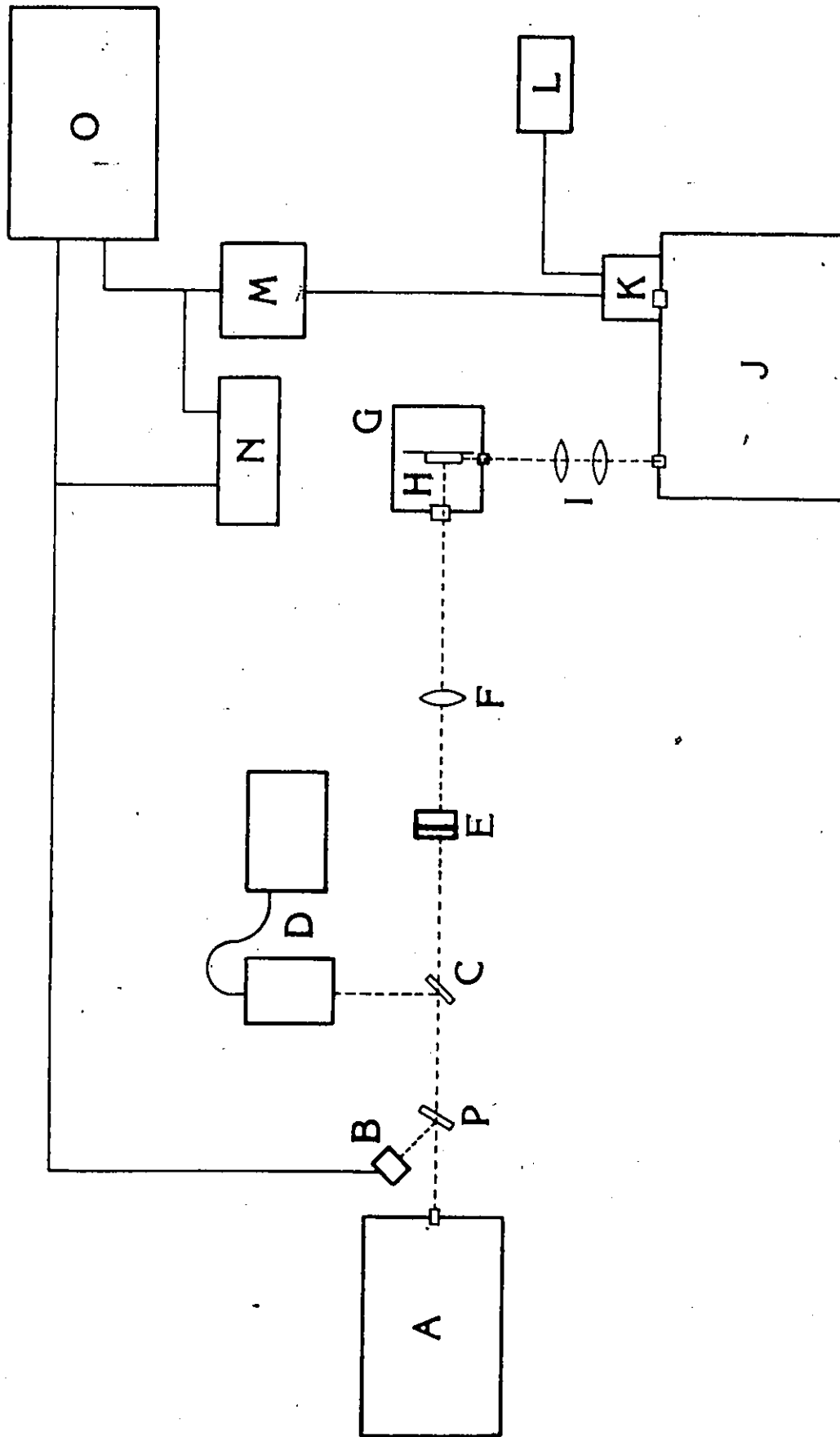


Figure 3.6 Montage pour mesures de luminescence: A) source  
 B) détecteur au Si C) miroir D) thermopile E) filtres neutres  
 F), I) lentilles sphériques G) cryostat H) échantillon  
 J) monochromateur K) photomultiplicateur L) source de puissance  
 M) amplificateur N) oscilloscope O) LeCroy 3500  
 P) diviseur de faisceau.

maximisant ainsi l'amplitude du signal capté. Le réseau utilisé pour disperser la luminescence était holographique, portant 1200 lignes/mm. Un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R446 était placé à la fente de sortie du spectromètre pour détecter le signal de photoluminescence.

Quatre séries de mesures différentes furent prises sur les échantillons de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ : soit a) deux séries de mesures en utilisant un laser He-Ne comme source d'excitation ayant pour but dans les deux cas d'obtenir le spectre de photoluminescence du composé, mais avec une légère modification dans le montage utilisé dans ces deux cas, et b) deux séries de mesures utilisant le laser à colorant comme source d'excitation et ayant pour buts d'obtenir le spectre de photoluminescence du composé sous de hautes intensités d'excitation et le comportement du signal PL en fonction de l'intensité d'excitation.

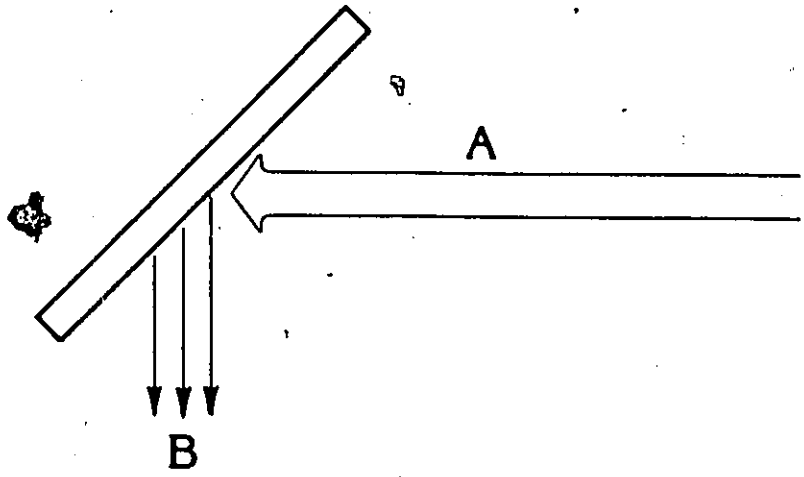
a) Dans les deux premiers cas, quelques modifications furent apportées au montage de la figure 3.6: d'abord, un interrupteur rotatif était placé entre la source et l'échantillon (position P sur la figure 3.6, remplaçant le diviseur de faisceau) dont le signal de synchronisation remplace celui produit par le détecteur au silicium lorsque la source d'excitation est le laser à colorant. Ce signal est ensuite envoyé à un amplificateur à détection synchrone EG&G PARC 124A. Dans ce cas-ci, le LeCroy 3500, dénoté (O) sur la figure 3.6, est remplacé par une table graphique x-y.

La première des deux séries de mesures prises avec ce montage visait à obtenir le spectre de photoluminescence du  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  à basse intensité d'excitation. L'échantillon était placé à  $45^\circ$  du faisceau incident tel qu'on le voit sur la figure 3.7. Par contre, cette configuration n'est pas optimisée pour l'excitation par un He-Ne (longueur d'onde = 632.82 nm, donc excitation extrinsèque) puisqu'à cette longueur d'onde, l'absorption se fait en volume plutôt qu'en surface et le signal émis à  $45^\circ$  est relativement faible. Une deuxième série de mesures fut donc prise avec la configuration de  $90^\circ$ , quintuplant l'intensité du signal de luminescence captée qui est émise le long de l'axe de l'échantillon, perpendiculairement au faisceau incident.

b) La troisième série de mesures concernait l'excitation à haute intensité de l'échantillon par le laser à colorant. Dans ce cas-ci, l'appareil de détection est le LeCroy 3500 qui reçoit le signal du photomultiplicateur par l'intermédiaire d'un amplificateur variable Tektronix 5A45 qui permet de contrôler l'amplitude du signal. Il est important de toujours s'assurer que le signal observé ne sature pas le photomultiplicateur ni les circuits électroniques. Pour ce faire, un oscilloscope Iwatsu SS-5516A est placé en parallèle avec le LeCroy 3500, permettant ainsi d'observer plus facilement la forme du signal détecté.

Egalement, le faisceau du laser à colorant étant pulsé (sa fréquence de répétition était ajustée à 10 Hz pour toutes les

45°



90°

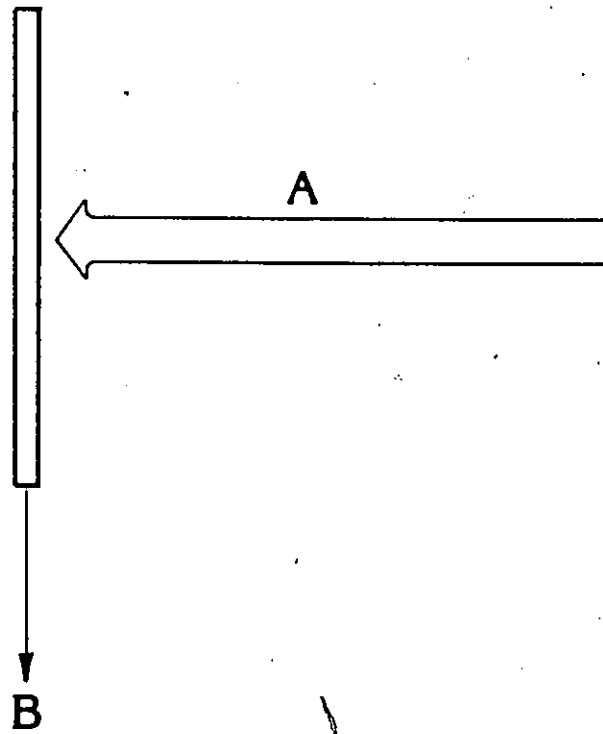


Figure 3.7 Géométries d'excitation. A: faisceau d'excitation, B: luminescence.

mesures), l'interrupteur rotatif n'est pas nécessaire. Puisque le laser opère en mode  $TM_{00}$ , le faisceau qui en sort a une distribution gaussienne d'intensité et l'optique géométrique ne peut s'appliquer en principe à ce cas. Par contre, en premier ordre d'approximation, celle-ci est utilisée pour déterminer la surface d'excitation de l'échantillon, en tenant compte de la dispersion de faisceau ( $\approx 1$  mrad), de son diamètre à la sortie du laser ( $\approx 3$  mm) et de la longueur focale de la lentille utilisée. Si  $S$  est la surface d'excitation, l'intensité est donnée par la formule suivante:

$$I = \frac{P_{\text{moy}}}{S \cdot 10 \text{ pulses/seconde} \cdot 1.3 \mu\text{s/pulse}} \quad (3.1)$$

où  $P_{\text{moy}}$  est la puissance moyenne mesurée avec le détecteur, et  $1.3 \mu\text{s}$  est la durée du pulse.

Les intensités maximales utilisées dans les mesures de photoluminescence sont de l'ordre de  $10^9 \text{ W/m}^2$ . Le seuil de dommage avait précédemment été établi à environ  $10^{11} \text{ W/m}^2$  (33), mais des mesures prises au cours de ce projet indiqueraient que le seuil pourrait être un ordre de grandeur moins élevé. La propreté de la surface d'excitation est critique: certains solvants utilisés pour nettoyer l'échantillon de la peinture d'argent et du composé thermique utilisé pour fixer l'échantillon à la tige de cuivre du cryostat (pour le maintenir en place avec un bon contact thermique) semble laisser des résidus qui abaissent le seuil de

dommage de l'échantillon (l'acétate de n-butyl en particulier a été utilisé et devait être enlevée ensuite par du méthanol et de l'eau).

La méthode utilisée pour obtenir les spectres de photoluminescence consistait à fixer la longueur d'onde d'excitation et de varier celle du spectromètre, prenant une lecture du signal et une lecture du bruit de fond pour chaque longueur d'onde d'observation, bâtissant ainsi le spectre point par point. Les résultats ainsi obtenus furent pris dans une région de longueurs d'onde variant entre 650 et 900 nm, correspondant à une plage assez uniforme de la réponse du réseau en fonction de la longueur d'onde. Ainsi, les spectres ne furent pas corrigés pour une variation spectrale de l'efficacité du système de détection.

Une deuxième série de mesures fut prise à haute intensité d'excitation dans le but d'obtenir le comportement du signal PL en fonction de l'intensité utilisée. Le nombre de filtres à densité neutre placé devant l'échantillon fut donc varié, en prenant toujours soin de s'assurer que le faisceau atteignait la même région de l'échantillon. Ce déplacement du faisceau dû à la réfraction par les filtres est une cause majeure des difficultés et erreurs pertinentes à cette expérience. Dans chaque cas d'intensité différente, le signal PL fut mesuré et le bruit de fond soustrait, pour obtenir la variation du signal PL avec le temps. On obtient donc deux résultats importants de ces mesures:

la variation de l'amplitude du signal PL avec l'intensité d'excitation et sa variation temporelle, i.e. la cinétique de la photoluminescence.

Quelques mesures supplémentaires ont aussi été prises avec l'échantillon monté dans un cryostat Janis Superveritemp, permettant de le refroidir jusqu'à 1.8K. La température la plus basse utilisée pour les mesures de photoluminescence fut 30K. Le tableau 3.1 présente un sommaire des différentes mesures prises à partir des cinq échantillons étudiés.

v) Coefficient d'Absorption

Des mesures du coefficient d'absorption de monocristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  ont déjà parues dans la littérature<sup>(3)</sup>, mais elles traitaient de cristaux fabriqués par liquéfaction directe des éléments dans les proportions 1:2:4.015 dans un tube de quartz sous vide. Ce procédé étant différent de celui utilisé pour fabriquer les échantillons utilisés ici, il parut nécessaire de refaire ces mesures directement sur des échantillons d'Italie.

Pour ce faire, un plaquette de cuivre percée d'un trou de 1 mm de diamètre fut montée directement sur un détecteur au

<u># d'échantillon</u>	<u>Mesures effectuées</u>
1	-spectre PC (300 K, basse intensité)
2	-spectre PC (300 K, basse intensité) -PC vs I (300 K, excitation à 585 nm, 600 nm et 615 nm) -PL vs I (300 K, 100 K, excitation à 600 nm) -cinétique (300 K, 100 K, excitation à 600 nm) -spectre de gain (300 K, excitation à 600 nm)
3	-PC vs I (300 K, excitation à 667 nm) -gain (300 K, 100K, excitation à 600 nm)
4	-gain (résultats nuls à 300 K, 100 K et excitation à 600 nm)
5	-spectres PL (300K, 100K, excitations extrinsèques et intrinsèques, 30K, excitation à 600 nm, hautes intensités) -cinétique (300 K, 100 K, excitation à 600 nm et à 495 nm) -spectres de gain (300 K, 100 K, excitation à 600 nm) -gain vs $I_{\text{exc}}$ (100 K, excitation à 600 nm) -gain mesuré sous excitation à 495 nm et 300 K, et sous exc. à 600 nm à 8 K.

Tableau 3.1

silicium, de façon à bloquer toute la lumière parasite. L'échantillon pouvait ensuite être fixé sur le trou en utilisant de la peinture d'argent. Le signal de sortie d'un spectromètre Bausch & Lomb d'une résolution de 15 nm, utilisé en conjonction avec une source au tungstène d'une intensité d'environ 1 mW était focalisé sur l'échantillon. On obtient alors un spectre de l'intensité transmise. Si l'échantillon est retiré, on peut maintenant obtenir un spectre de l'intensité incidente. En divisant les deux spectres l'un par l'autre, il est possible d'obtenir une valeur absolue du coefficient d'absorption (on doit également connaître l'épaisseur de l'échantillon utilisé). La difficulté principale est de s'assurer que le faisceau est incident sur la même partie du détecteur (la réfraction dans l'échantillon peut déplacer le faisceau) qui n'a pas nécessairement une réponse uniforme sur toute sa surface. On veut également avoir le minimum de dispersion et de réflexion par l'échantillon car tout ce qui n'atteint pas le détecteur paraît absorbé, ce qui n'est pas nécessairement le cas.

#### vi) Mesures du Gain

Le montage utilisé pour les mesures de gain est présenté dans la figure 3.8 et est essentiellement le même que celui utilisé par

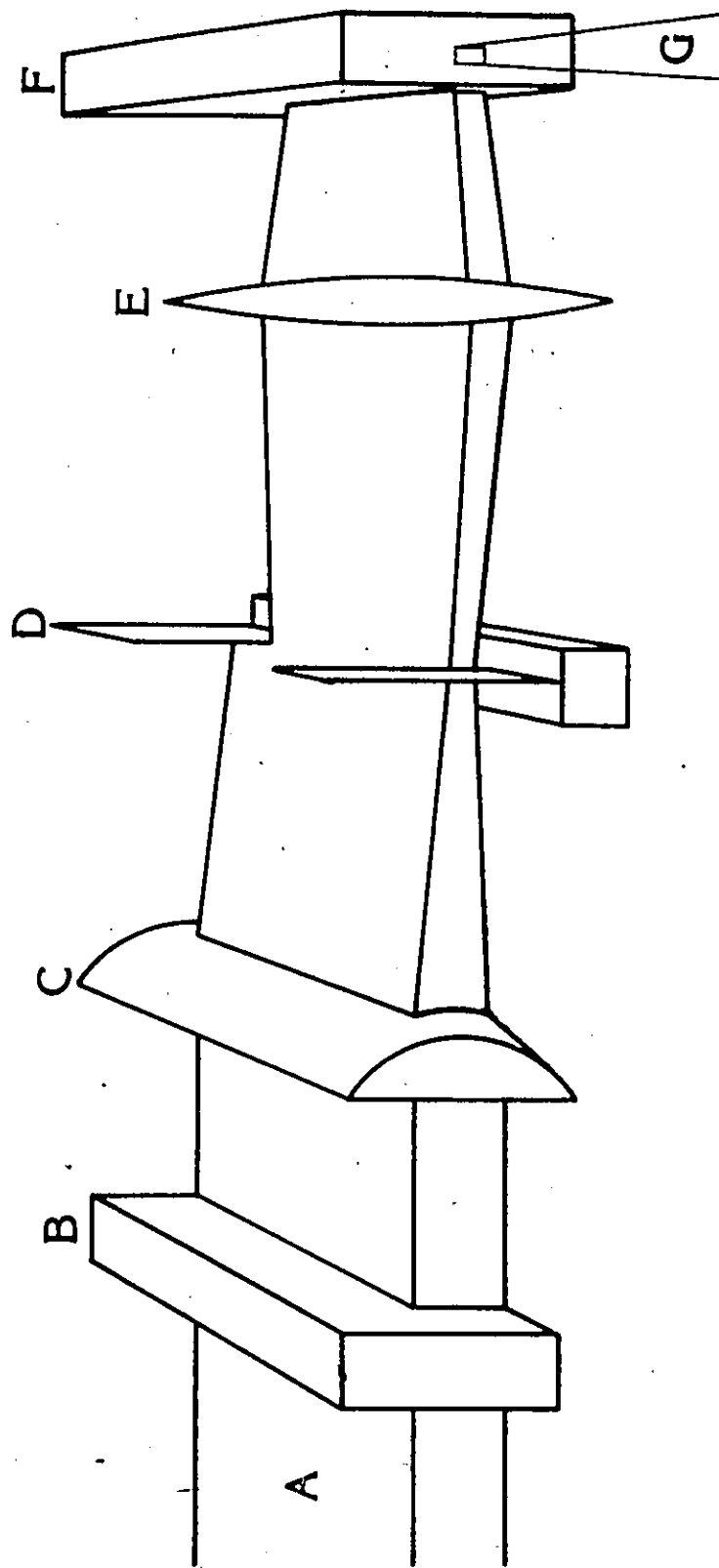


Figure 3.8 Montage expérimental pour les mesures de gain  
A) Faisceau laser; B) Filtres à densité neutre;  
C) Lentille cylindrique; D) Fente variable;  
E) Lentille sphérique; F) Echantillon;  
G) Luminescence.

Shaklee<sup>(24)</sup>. Il comporte deux additions importantes au montage de photoluminescence: une lentille cylindrique et une fente variable. Celle-ci est construite d'un micromètre digital à grande ouverture (1"-2") avec un barillet à ressort collé sur le bout fixe. Il contient deux lames de couteau, l'une fixe et l'autre se déplaçant avec le bout mobile du barillet, que l'on contrôle avec la tige ajustable du micromètre (cf figure 3.9). L'intérieur de cet ensemble est recouvert de peinture noire ultra-matte pour éviter les réflexions parasites. La résolution spatiale théorique de l'appareil est d'un micromètre.

La lentille cylindrique focalise le faisceau laser sur la fente variable, et la lentille sphérique précédemment utilisée pour focaliser le faisceau sur l'échantillon est remplacée par une autre lentille semblable, mais à plus courte longueur de focalisation pour reproduire l'image de la fente sur l'échantillon. Le montage est installé de façon à ce que l'image du côté fixe de la fente soit le plus près possible du côté de l'échantillon d'où la luminescence sera captée. On peut ainsi varier facilement la longueur de la région d'excitation sur l'échantillon. Egalement, connaissant les positions et longueurs focales de ce système optique, on peut utiliser l'optique géométrique pour calculer le grandissement de la fente variable. Cette valeur fut fixée à -2.2, i.e. une fente de 1 mm donne une région d'excitation de 2.2 mm sur l'échantillon.

Il existe plusieurs contraintes à ce montage, certains

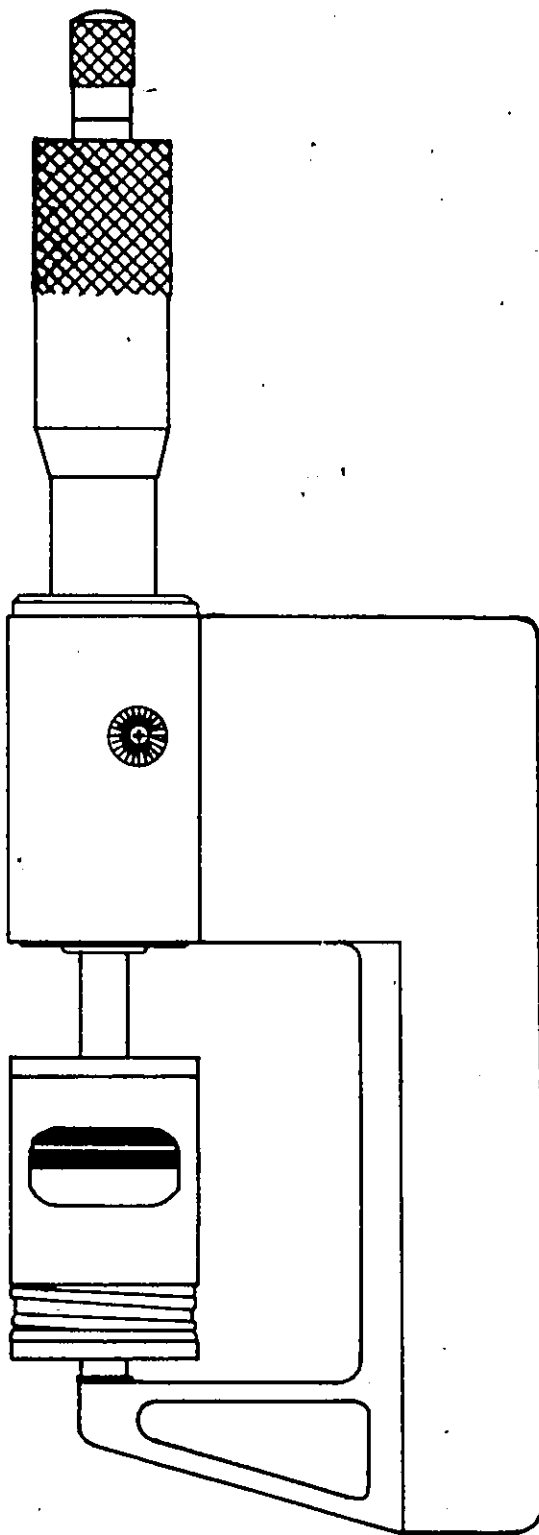


Figure A.1 Schéma de la fente variable.

d'entre elles ayant fixé la magnification de la fente à la valeur utilisée:

a) le faisceau laser, comme mentionné plus tôt, est gaussien. L'intensité de celui-ci baisse donc très rapidement pour des régions éloignées du maximum central. Le faisceau a un diamètre d'environ 7 mm au moment d'atteindre la fente variable. Pour obtenir une variation linéaire de l'intensité avec la largeur de la fente, celle-ci ne doit pas être de beaucoup supérieure à 1 mm, c'est-à-dire que la fente est centrée sur le maximum du faisceau;

b) la largeur de la zone d'éclairément sur l'échantillon doit être aussi étroite que possible, car le modèle présenté dans le chapitre II pour la variation du gain suppose une région d'éclairément unidimensionnelle. La limite que l'on peut atteindre dépend de plusieurs facteurs: la précision de l'ajustement de la position des lentilles, la complexité de l'optique utilisée pour focaliser le faisceau (e.g. si on veut atteindre la limite de diffraction du faisceau on doit utiliser un montage plus complexe que celui utilisé dans cette expérience) et le seuil de dommage de l'échantillon. Quand la région d'illumination devient très étroite, il devient difficile de déterminer la surface exacte d'excitation et c'est

ainsi que le dernier facteur mentionné plus haut devient critique. La largeur de la ligne d'excitation obtenue en tenant compte de tous ces problèmes durant les mesures du gain était inférieure de quelque peu à 0.5 mm;

c) l'épaisseur de l'échantillon joue également un rôle important. Pour les cas où celle-ci est grande par rapport à la profondeur de pénétration dans le cristal du faisceau incident (i.e. l'absorption est essentiellement en surface pour les cas où l'excitation est intrinsèque, donc faible pénétration et absorption plutôt en volume pour l'excitation extrinsèque, donc plus grande pénétration), l'inversion de population peut exister à la surface de l'échantillon mais pas en profondeur. Il y a donc variation du gain dépendant de quelle région provient la luminescence. L'image du cristal reproduite sur la fente du spectromètre est assez large pour permettre de choisir jusqu'à un certain point la luminescence d'une certaine section de l'échantillon. Il faut aussi noter que le composé thermique entre l'échantillon et la tige de cuivre du cryostat a une haute réflectivité, ce qui change le profil d'illumination dans l'échantillon pour les cas où l'excitation est extrinsèque;

d) la surface d'excitation des échantillons est très bonne, mais néanmoins des imperfections sont présentes aussi bien sur la surface que dans le volume. La valeur absolue du

gain variera donc légèrement avec la position de la région d'éclairement sur l'échantillon dû aux changements de l'absorption près de ces défauts. On estime ces variations du gain à environ 10%;

e) étant donné que le faisceau cohérent du laser passe à travers la fente variable, des effets de diffraction sont apparents dans son image. Par contre, en focalisant cette image sur un détecteur au silicium, en abaissant l'intensité suffisamment pour ne pas le saturer, il a été possible de déterminer que ces effets affectent de façon négligeable la linéarité de la variation de l'intensité transmise en fonction de la largeur de la fente;

f) l'équation (2.49) étant fortement non-linéaire, il est nécessaire de faire le lissage des résultats obtenus par une méthode numérique. Dans le cas où la région d'excitation de l'échantillon est très longue, l'équation se simplifie pour permettre un calcul plus facile de  $g$ . Mais la grandeur physique des échantillons ne permet pas d'atteindre cette limite, quoique la détermination du gain demeure plus précise pour des régions d'illumination plus grande, étant donné l'erreur expérimentale sur la détermination de la longueur de la région d'excitation. Egalement, l'un des bords de l'échantillon le plus utilisé pour les mesures de gain (#5) avait une extrémité coupée inégalement. Il fut donc nécessaire d'avoir une région

d'illumination qui ne s'en approchait pas trop.

Ce sont ces deux dernières considérations surtout qui ont déterminé une longueur d'excitation de l'ordre de 2 mm. Quant au choix de l'échantillon le plus épais pour la majorité des mesures, cela est dû au fait que les échantillons plus minces cassaient plus facilement, et aussi parce que l'échantillon plus épais donne un signal PL proportionnellement plus grand dans le cas de l'excitation extrinsèque.

## Chapitre IV: Résultats et Discussion

### i) Photoconductivité

Des mesures de photoconductivité ont été prises sur des monocristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  pour caractériser les échantillons et vérifier qu'ils démontraient bien les effets de non-linéarités dans les mesures du signal PC prises en fonction de l'intensité d'excitation extrinsèque déjà observées sur d'autres cristaux de ce même composé<sup>(13)</sup>.

D'abord, les spectres de photoconductivité à basse intensité d'excitation furent obtenus et sont présentés dans la figure 4.1 pour deux échantillons différents (#1 et #2). Le maximum dénoté I correspond à l'absorption intrinsèque du monocristal (transition 1 dans la figure 2.2) et celui dénoté II correspond à l'absorption extrinsèque des électrons entre les niveaux accepteurs et la bande de conduction (transition 2 dans la même figure). La hauteur relative de ces deux maxima varie d'un échantillon à l'autre, dépendant de la qualité des surfaces cristallines excitées et de la densité d'impuretés présentes, et donc également dépendant des paramètres de croissance des échantillons. Les deux échantillons concernés par la figure 4.1 proviennent d'un même monocristal et

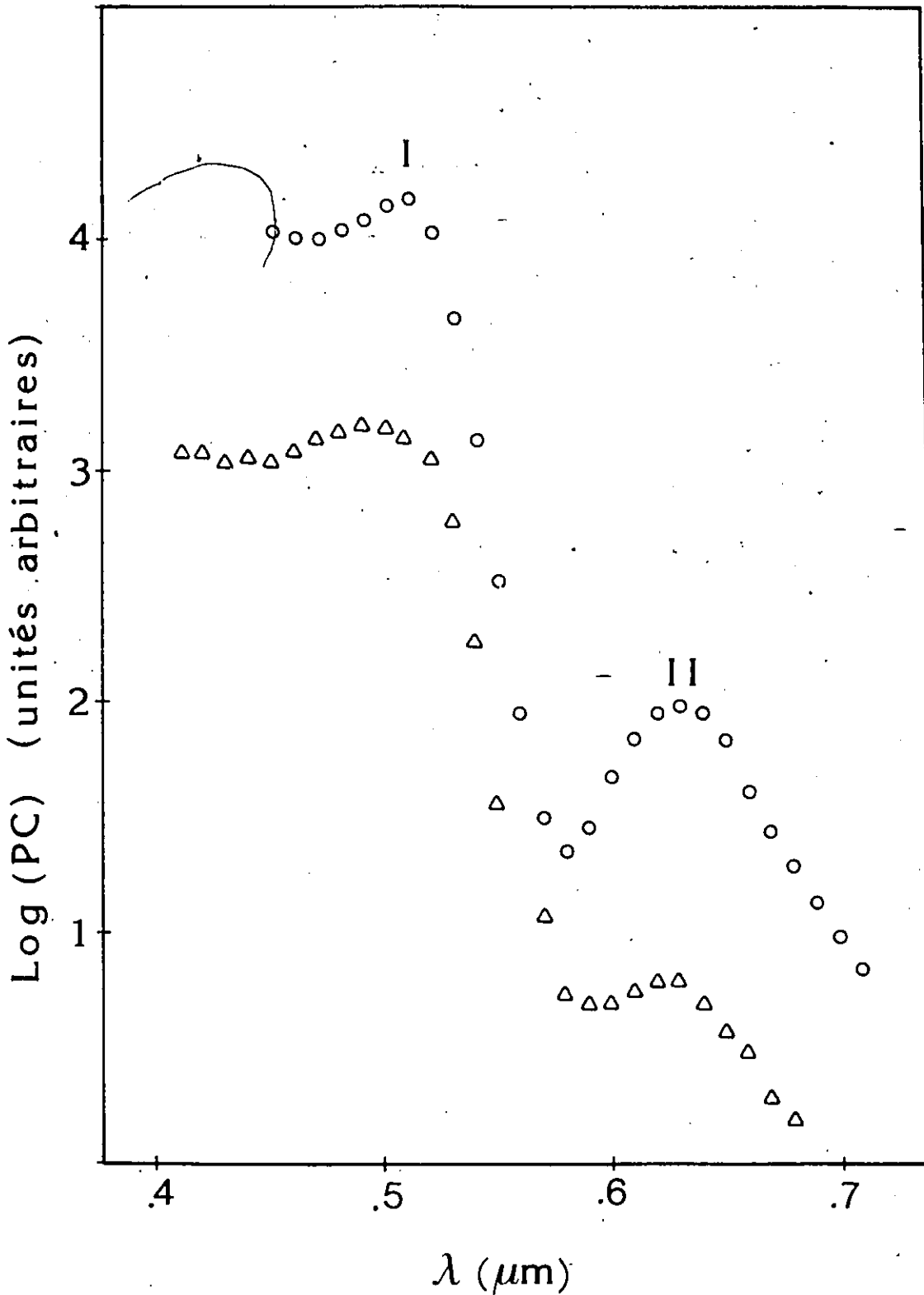


Figure 4.1 Spectres de photoconductivité pour échantillons 1 et 2.

donc les spectres sont très semblables. D'autres spectres sur des échantillons semblables ont déjà été obtenus démontrant des variations beaucoup plus grandes du rapport relatif des maxima (33).

L'échantillon #2 fut ensuite excité extrinsèquement à haute intensité et à trois longueurs d'onde d'excitation différentes, afin d'obtenir la variation du signal PC avec l'intensité d'excitation. Les données ainsi obtenues sont présentées dans la figure 4.2 où l'on trouve le logarithme du signal PC en fonction du logarithme de l'intensité incidente sur l'échantillon. Dans les trois cas, la variation du signal est essentiellement linéaire avec l'intensité jusqu'à  $\approx 10^8$  W/m<sup>2</sup> où cette relation est rompue. On voit les débuts d'une saturation du signal, moins accentuée dans le cas de l'excitation à 585 nm que dans les deux autres cas. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà observés (13).

L'explication proposée pour ces observations utilise le fait que les niveaux accepteurs seraient vidés de leurs électrons, laissant un nombre insuffisant de porteurs disponibles pour permettre à l'échantillon de répondre linéairement avec l'augmentation de l'intensité. Les porteurs ainsi excités à la bande de conduction chuteraient très rapidement dans les niveaux donneurs (transition 3 dans la figure 2.2, avec une durée de vie d'environ  $10^{-9}$  s (8)) où il y aurait accumulation de porteurs avec une durée de vie dans ces niveaux suffisamment longue pour permettre la dépopulation des niveaux A. Il y a donc inversion

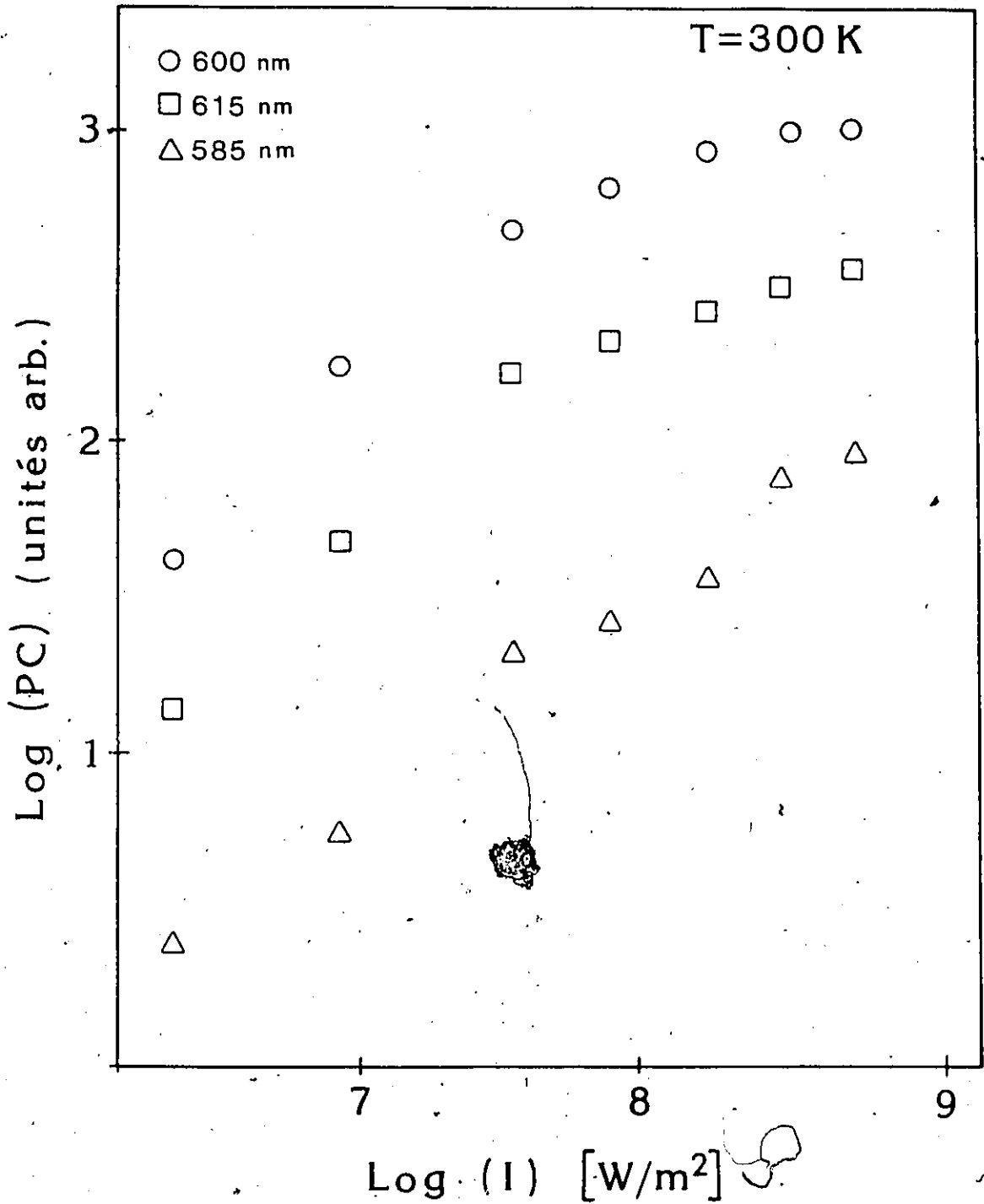


Figure 4.2 Photoconductivité extrinsèque en fonction de l'intensité pour échantillon 2.

de population entre les niveaux D et A.

Il a déjà été rapporté qu'il n'y a pas de non-linéarité observée dans ces mêmes mesures sous excitation intrinsèque, ce qui se comprend bien puisque dans ce cas les électrons sont excités de la bande de valence qui a une réserve de porteurs de beaucoup suffisante pour fournir les porteurs nécessaires aux intensités utilisées ici.

## ii) Photoluminescence

Plusieurs spectres de photoluminescence furent obtenus à partir de différents échantillons. On note par contre que peu ou pas de variations sont en fait observées dans l'allure des spectres pris dans les mêmes conditions pour deux échantillons différents de bonne qualité, contrairement aux cas de la photoconductivité. Seule l'amplitude du signal de luminescence variera, dépendant du nombre de niveaux donneurs-accepteurs présent dans le gap. Ces résultats sont présentés dans la figure 4.3 et 4.4. Tous les spectres qui y sont démontrés furent obtenus dans la configuration de 90°. Dans la figure 4.3, on voit les spectres pris à une température de 300K. Il est apparent que dans les trois cas d'excitation extrinsèque, i.e. à 632.8 nm, 600 nm et 580 nm, la position du maximum ne se déplace que très peu vers les hautes

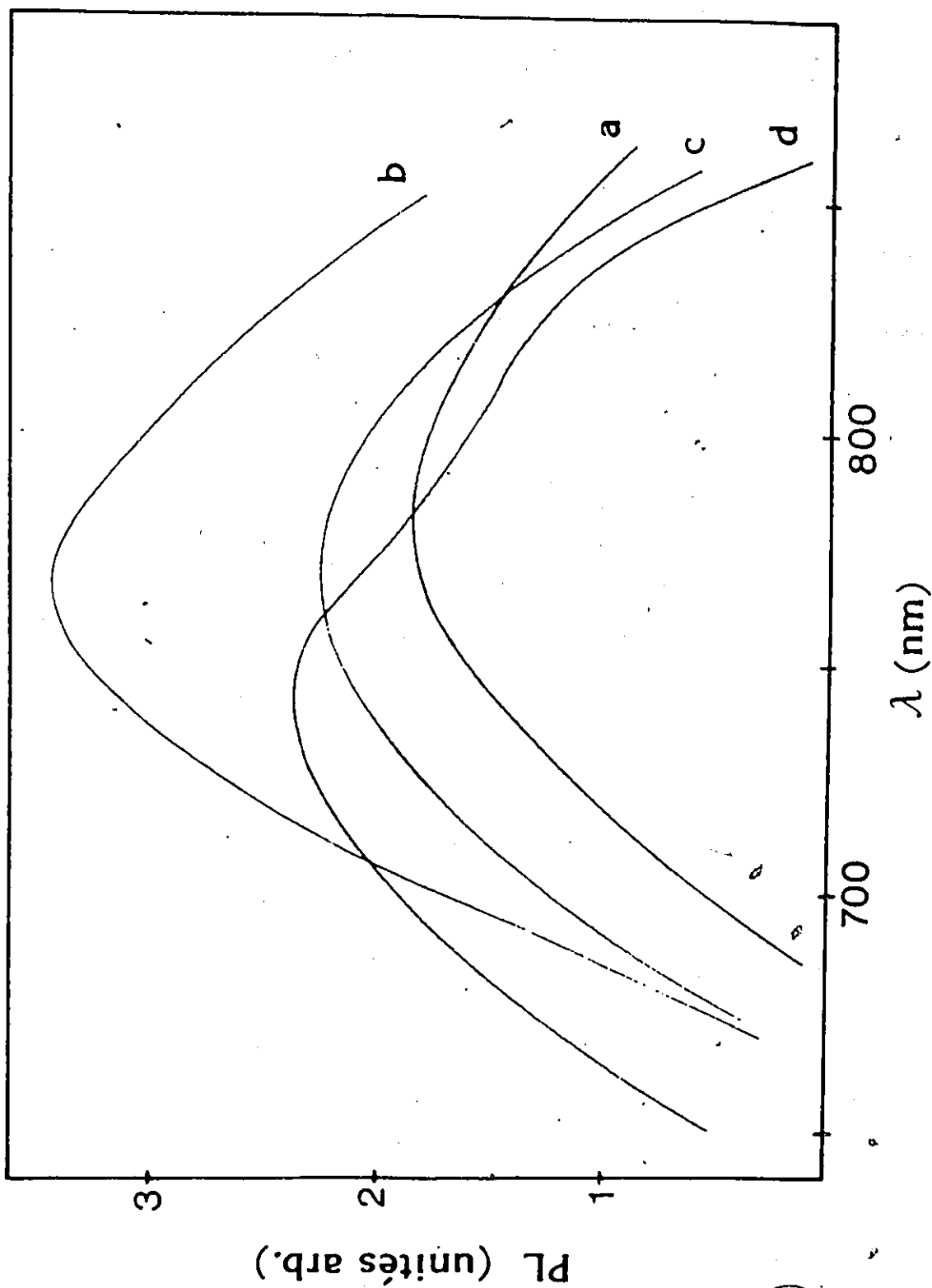


Figure 4.3 PL en fonction de la longueur d'onde pour les excitations à a) 632.8 nm b) 600 nm c) 580 nm d) 495 nm.

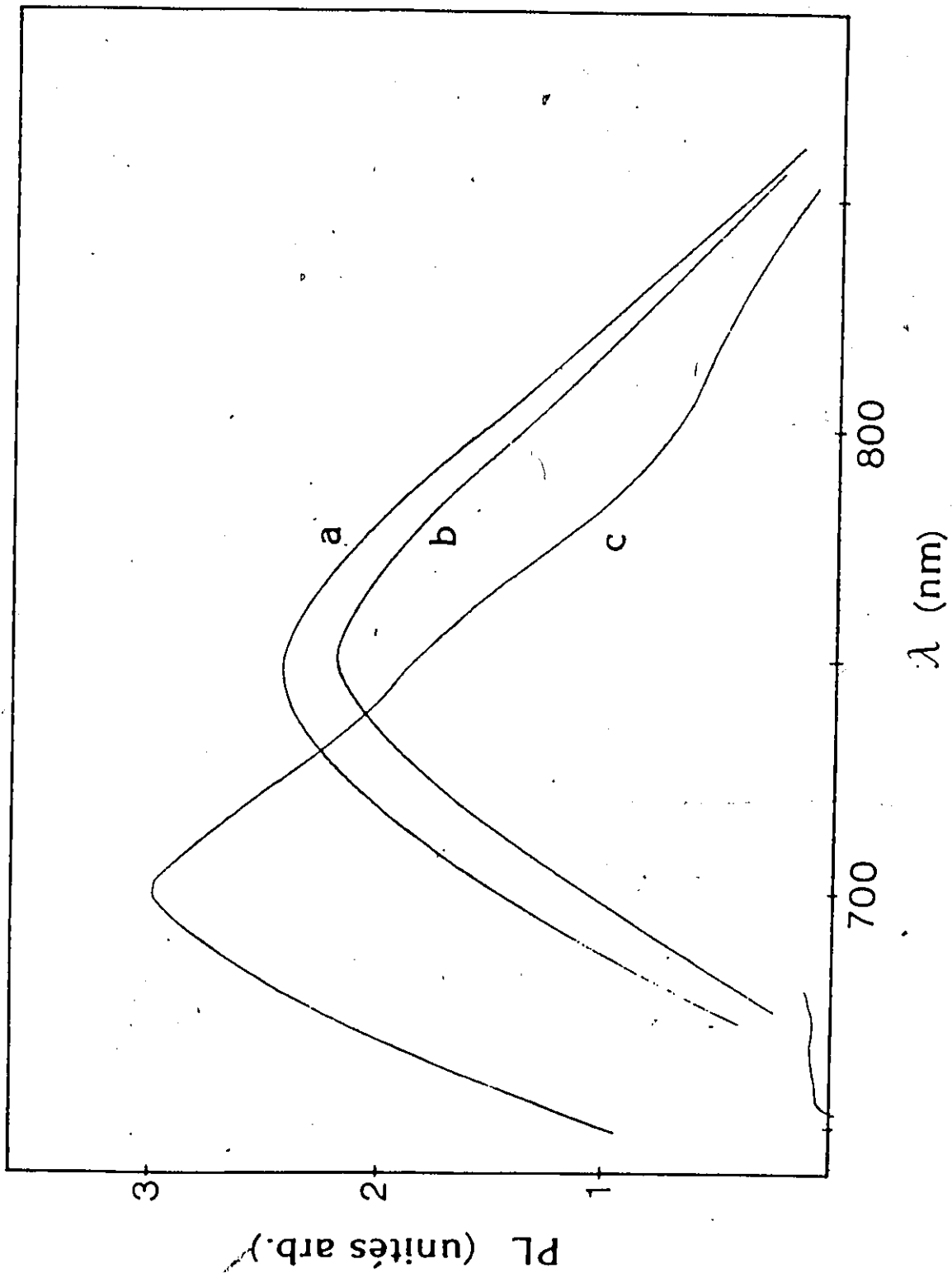


Figure 4.4 PL vs longueur d'onde pour les excitations à  
 a) 600 nm, T=100 K b) 600 nm, T=37 K  
 c) 495 nm, T=100 K.

énergies, demeurant autour d'environ 770 nm (1.61 eV), correspondant à la transition 4 dans la figure 2.2. Dans le cas du spectre à 632.8 nm, l'excitation fut faite à l'aide d'un laser He-Ne. Tous les autres spectres furent obtenus sous excitation avec le laser à colorant. Le quatrième spectre, excité à une longueur d'onde de 495 nm (2.5 eV, excitation extrinsèque), démontre un déplacement du maximum vers les hautes énergies beaucoup plus prononcé (maximum à 730 nm, 1.7 eV). On remarque aussi dans ce spectre la présence d'un épaulement à 830 nm (1.49 eV). Cette valeur est approximativement en accord avec celle rapportée plus tôt à une température de 1.8K<sup>(26)</sup>.

Les procédés de recombinaison sont différents dans les cas d'excitation extrinsèque et d'excitation intrinsèque: dans la première, les électrons sont excités des niveaux accepteurs A à la bande de conduction par la transition 2 (figure 2.2). Ils sont ensuite piégés rapidement par les niveaux D à l'intérieur desquels ils cascaded vers le bas de la distribution exponentielle et se recombinent finalement avec les niveaux accepteurs<sup>(8)</sup> qui ne contiennent plus d'électrons. Dans le second cas (intrinsèque), les porteurs sont excités directement de la bande de valence à la bande de conduction par la transition 1 (figure 2.2), créant des trous dans la bande de valence. Les électrons libres sont piégés par les niveaux D pendant que les trous dans la bande de valence pourront être capturés par les centres accepteurs remplis d'électrons. Par contre, dû aux différences de sections efficaces pour ces deux procédés, les électrons et trous libres auront des

durées de vie différentes. Donc la recombinaison D-A qui est toujours possible (en plus d'une recombinaison du bas des niveaux D à la bande de valence) aura une durée de vie qui dépendra de la capture des trous par les niveaux A pour fournir les sites A vides d'électrons nécessaires. Le résultat observé en photoluminescence est donc une combinaison de plusieurs types de recombinaison.

Aux plus basses températures (figure 4.4), on observe un déplacement par rapport aux spectres de 300K (figure 4.3) des maxima de photoluminescence vers les plus hautes énergies aux deux longueurs d'onde d'excitation (600 nm et 495 nm). Ceci est dû à l'agrandissement du gap interdit avec l'abaissement de la température donné par l'équation empirique suivante<sup>(3)</sup>:

$$E_g(T) = 2.44 - \frac{8.4 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 140} \quad [\text{eV}] \quad (4.1)$$

donnant

$$E_g(300\text{K}) = 2.27 \text{ eV}$$

$$E_g(100\text{K}) = 2.405 \text{ eV}$$

$$E_g(30\text{K}) = 2.435 \text{ eV}$$

L'écart relativement petit entre  $E_g(100\text{K})$  et  $E_g(30\text{K})$  explique le déplacement faible (peu apparent dans ce cas-ci) du maximum du signal PL entre ces deux températures. Egalement, au changement du gap interdit devrait correspondre un changement proportionnel

entre les niveaux D et A, qui serait donc une différence plus petite en énergie que celle entre les gaps aux mêmes températures (0.03 eV pour les gaps, correspondant à un déplacement de  $\approx 10$  nm du maximum).

Un autre effet observé lors de la mesure de ces spectres concerne le rapport d'intensité du signal PL entre les mesures prises à 300K et 100K pour les excitations extrinsèques et intrinsèques. Dans le premier cas (excitation à 600 nm, 2.1 eV), le signal à 100K est un peu moins de deux fois plus grand que le signal à 300K. Par contre pour l'excitation intrinsèque (495 nm, 2.5 eV), ce même rapport est de l'ordre du 10, pour la luminescence à la même longueur d'onde (i.e. à 760 nm). Ceci semblerait indiquer une dépopulation plus complète des centres A sous excitation extrinsèque que sous excitation intrinsèque.

Dans la figure 4.5, les résultats des mesures du signal PL en fonction de l'intensité d'excitation sont présentés. D'abord, pour l'échantillon #2, le logarithme du signal PL sous excitation extrinsèque à 600 nm (2.1 eV) est présenté en fonction du logarithme de l'intensité pour deux températures, soit 300K et 100K. Comme dans le cas des mesures de PC vs I dans les mêmes conditions d'excitation, il y a apparition d'une non-linéarité du signal PL autour de  $10^8$  W/m<sup>2</sup>, mais beaucoup plus prononcée dans la courbe de 100K que dans celle de 300K. Ces mesures apportent du soutien à l'hypothèse avancée dans le cas de la photoconductivité, i.e. il y a dépopulation des électrons dans les centres

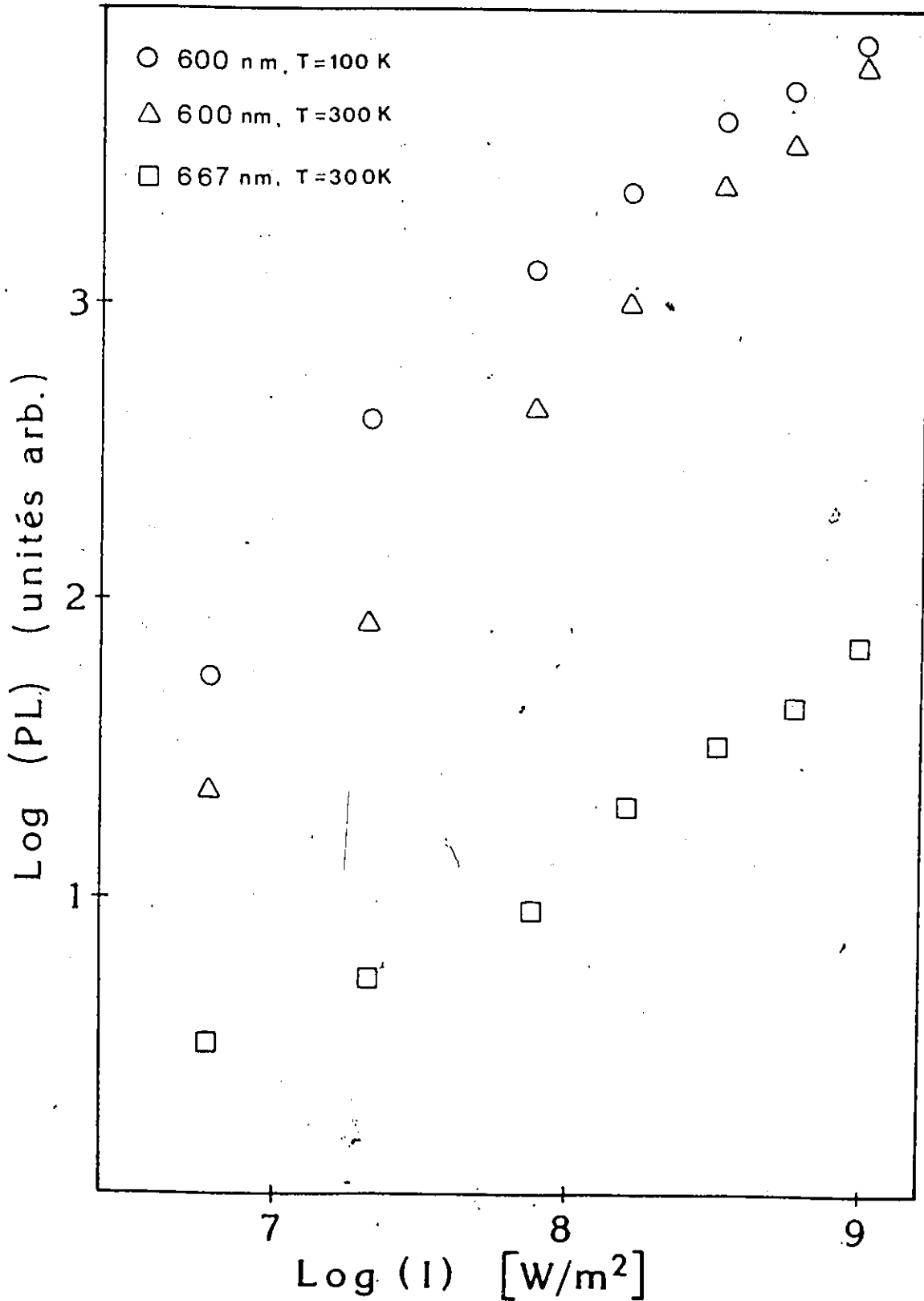


Figure 4.5 PL en fonction de l'intensité.

accepteurs, résultant en une inability du cristal de fournir une quantité suffisante d'électrons pour compenser l'augmentation du nombre de photons incidents.

La troisième série de données représente la même courbe pour l'échantillon #3, mais sous excitation extrinsèque à 667 nm (1.86 eV). Dans ce cas, la variation est linéaire sur toute la plage d'intensités utilisées. Ceci semblerait indiquer que pour cette transition d'excitation (du haut des niveaux accepteurs à la bande de conduction), la réserve d'électrons disponibles est suffisante pour fournir les porteurs excités. Le facteur important est la variation du coefficient d'absorption entre 600 nm (où l'on voit une saturation) et 667 nm. Les valeurs du coefficient d'absorption données dans la littérature pour le  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  ne couvrent pas une région s'étendant jusqu'à 667 nm et n'ont pas été mesurées sur des échantillons du même type de fabrication.

Des mesures du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) furent donc prises sur deux échantillons différents (aucun d'entre eux n'ayant été utilisés pour des mesures de photoconductivité ou de photoluminescence), pour obtenir l'allure de la courbe d'absorption. On retrouve ces résultats dans la figure 4.6(a) et 4.6(b) [pour (a),  $T=300\text{K}$  tandis que pour (b),  $T=100\text{K}$ ]. La valeur absolue du coefficient dans les régions éloignées du bord d'absorption peut être artificiellement trop élevée dû à la difficulté d'éliminer tout le bruit de fond. Par contre, les deux courbes sont très similaires et on peut au moins conclure que le

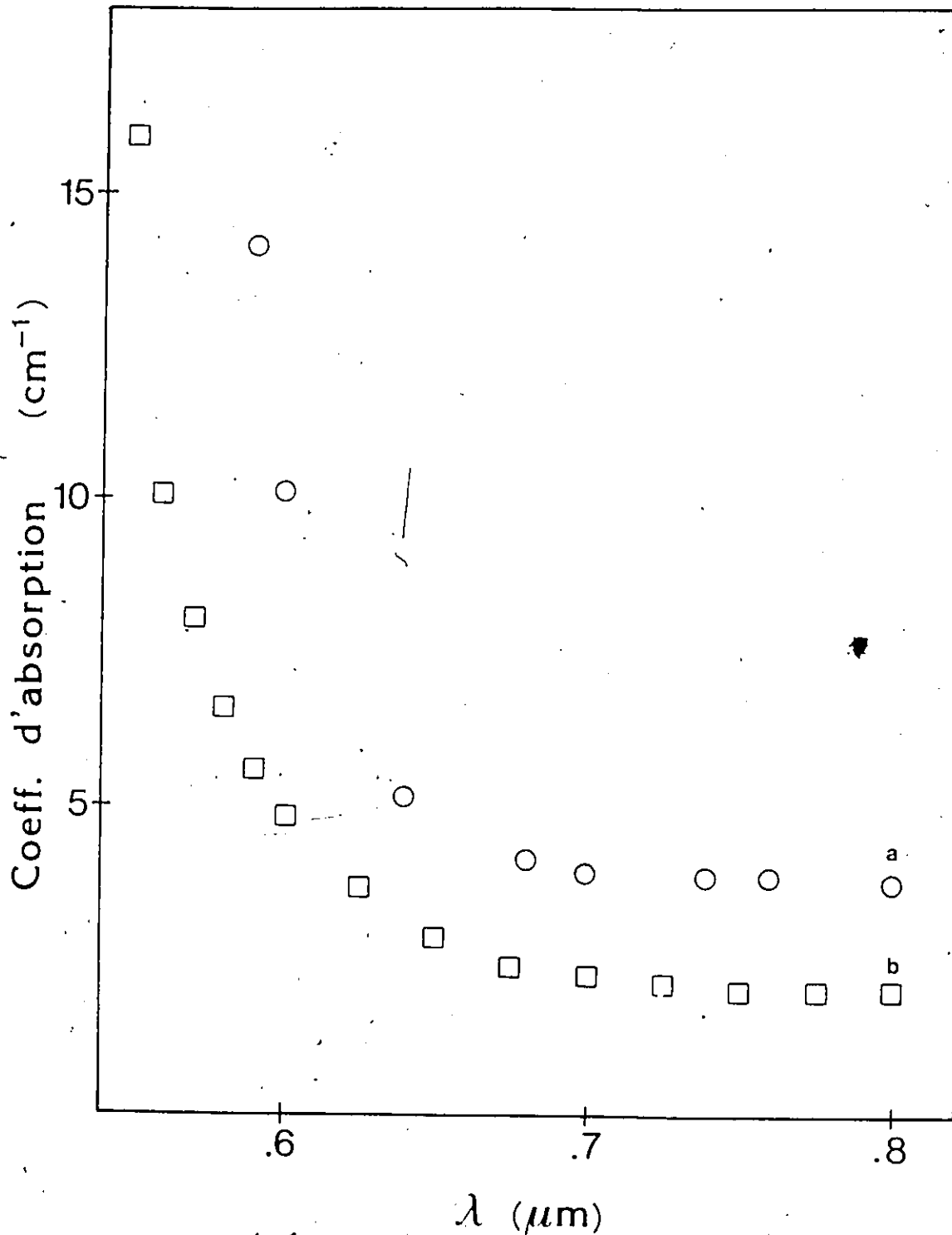


Figure 4.6 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde: a)  $T=300\text{ K}$  b)  $T=100\text{ K}$ .

rapport entre  $\alpha(600 \text{ nm})$  et  $\alpha(667 \text{ nm})$  est de l'ordre de 2 ou 3. Ceci pourrait donc expliquer l'absence de non-linéarités dans les mesures de PL vs I sous excitation à 667 nm: il y aurait moins de centres accepteurs disponibles pour l'excitation à cette longueur d'onde (d'où l'absorption plus faible) et donc les débuts de l'effet de saturation seront plus difficilement détectables.

En résumé, il y a apparition de non-linéarités dans les mesures de photoconductivité et de photoluminescence prises en fonction de l'intensité d'excitation à une intensité d'environ  $10^8 \text{ W/m}^2$  dans une région d'excitation près de 600 nm. Dans le cas de la photoluminescence à 100K, la rupture avec la linéarité apparaît à une intensité légèrement inférieure à celle de 300K, et l'effet de saturation est plus prononcé.

### iii) Cinétique

En conjonction avec les mesures de PL vs I, le LeCroy 3500 permet d'obtenir la variation du signal de photoluminescence avec le temps. Deux exemples des courbes ainsi obtenues sont présentées dans la figure 4.7.

La durée de vie efficace dans ces mesures sera définie comme

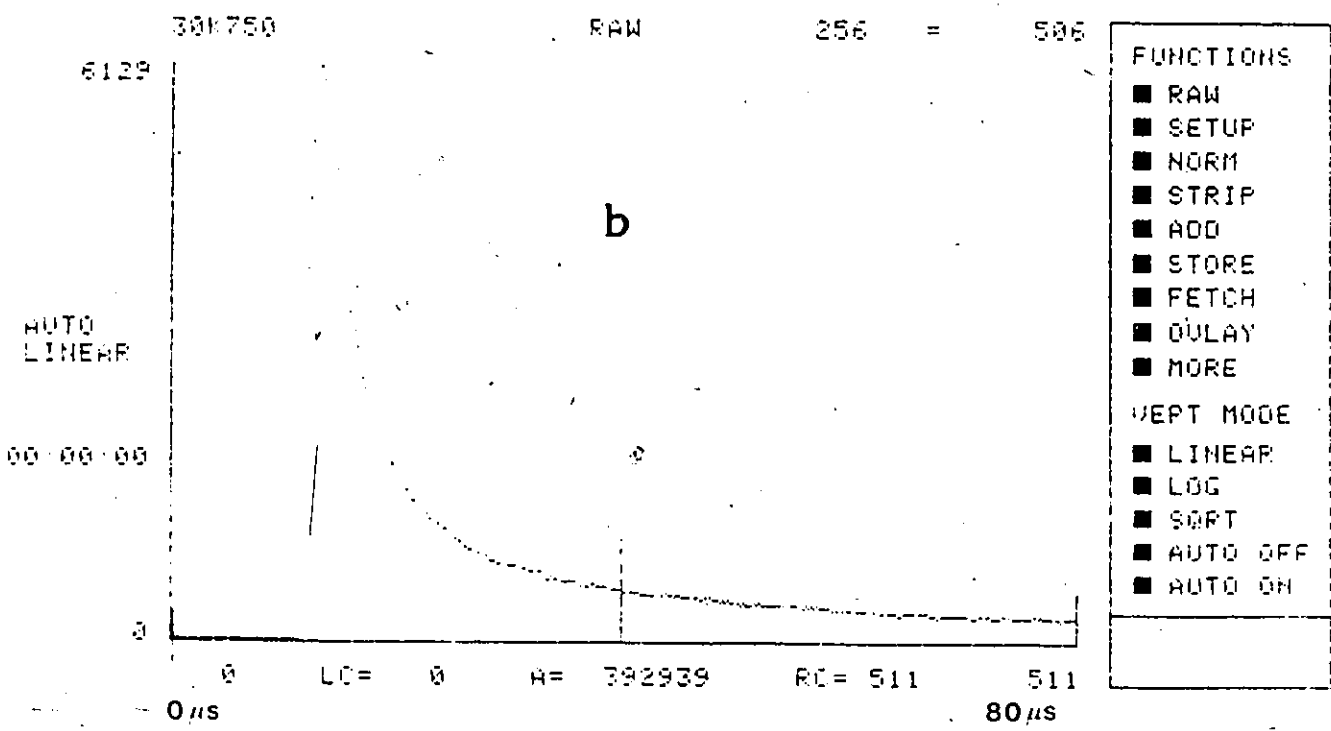
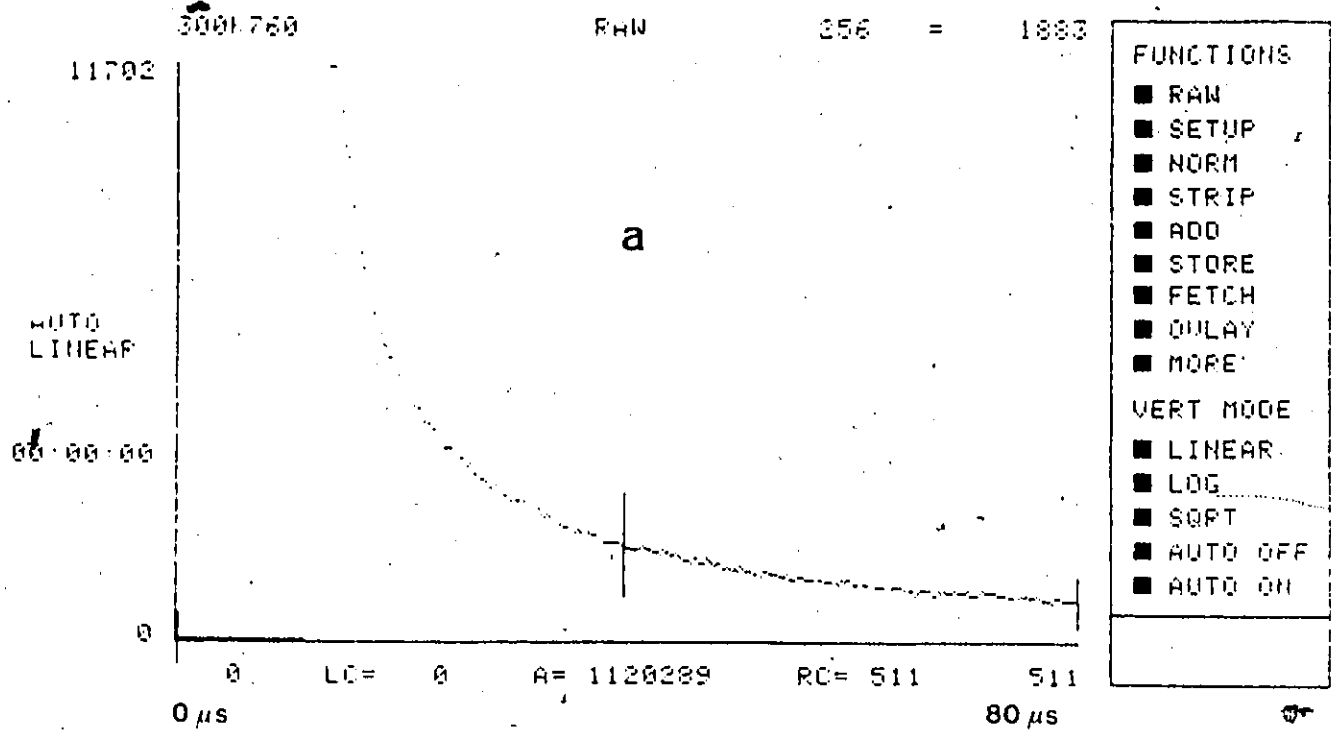


Figure 4.7 Photoluminescence en fonction du temps  
 a) T = 300 K b) T = 30 K.

étant le temps nécessaire pour que le signal PL diminue de sa valeur maximale à  $1/e$  de cette valeur ( $e = \exp(1)$ ). La limite minimale de résolution de ces mesures est donnée par la durée du pulse d'excitation du laser à colorant, c'est-à-dire que l'on a beaucoup moins de précision dans la mesure réelle des durées de vie très courtes (de l'ordre de 2 ns) que dans celles plus grandes (on ne peut observer un signal PL plus court que la durée de l'excitation). Egalement, les incertitudes sur les mesures de cinétique sont dues à l'écart des points sur la courbe PL en fonction de  $t$  qui rend difficile la détermination du point où le signal a atteint  $1/e$  de la valeur maximale, et à l'écart entre les mesures répétées (la plus grande de ces deux erreurs est choisie).

Dans la figure 4.8 où sont présentés les résultats de cinétique pour l'échantillon #5, il y a peu de variation dans la durée de vie efficace à 300K pour les intensités inférieures à  $10^8$  W/m<sup>2</sup>. Mais à ce point, il y a un changement abrupt. Le même phénomène est apparent dans la figure 4.9, où les mesures de durées de vie efficaces ont été prises à 100K pour le même échantillon, mais dans ce cas on remarque que la rupture apparaît à une intensité un peu moins élevée et le changement est plus prononcé.

Dans la figure 4.10, les mêmes résultats sont présentés pour l'échantillon #2. Il n'y a pas de rupture des durées de vie efficaces dans le cas des mesures à 300K, mais celle-ci est apparente dans la courbe prise à 100K. Par contre, les valeurs

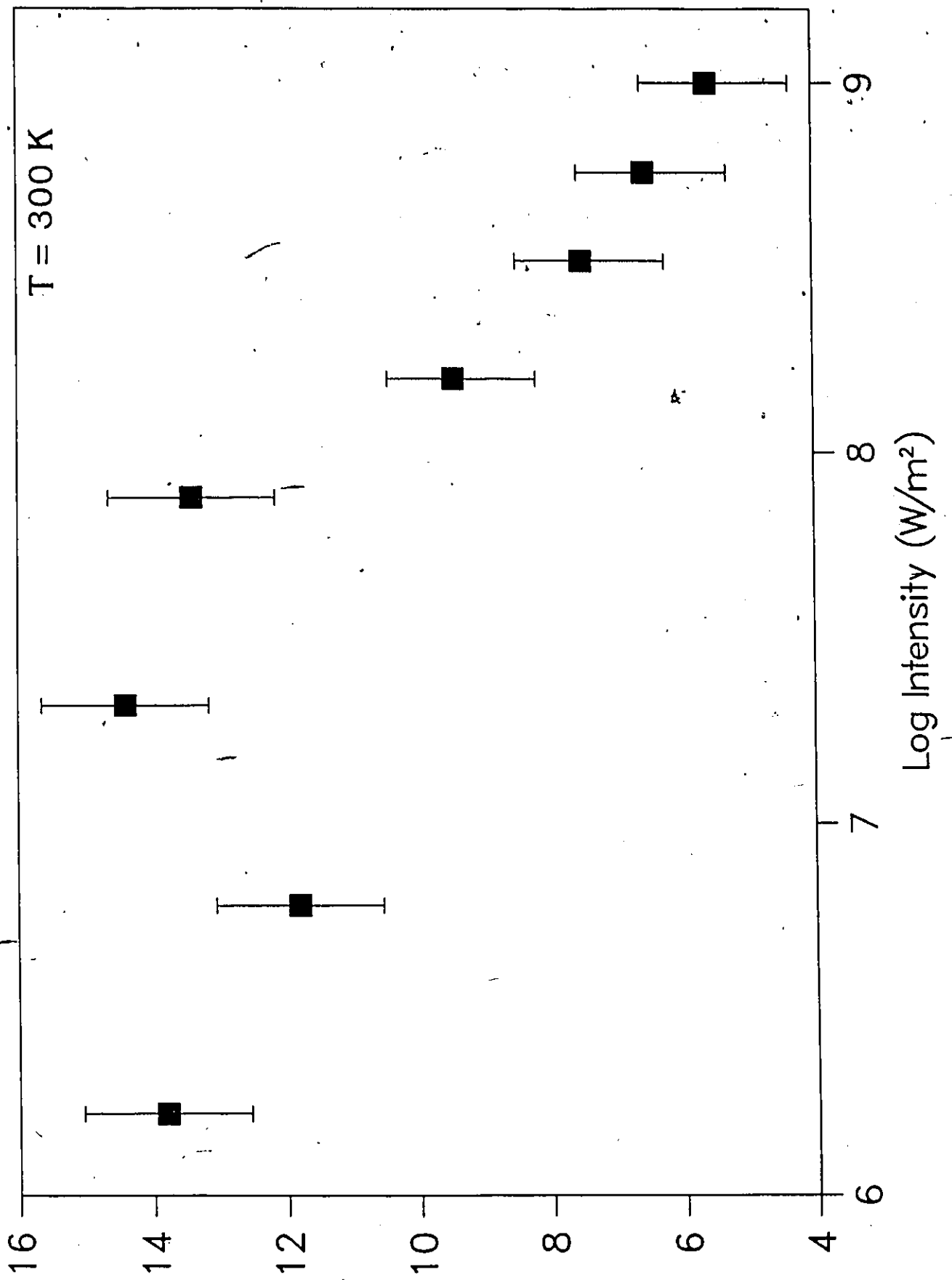


Figure 4.8 Cinétique vs intensité d'excitation, échantillon 5.

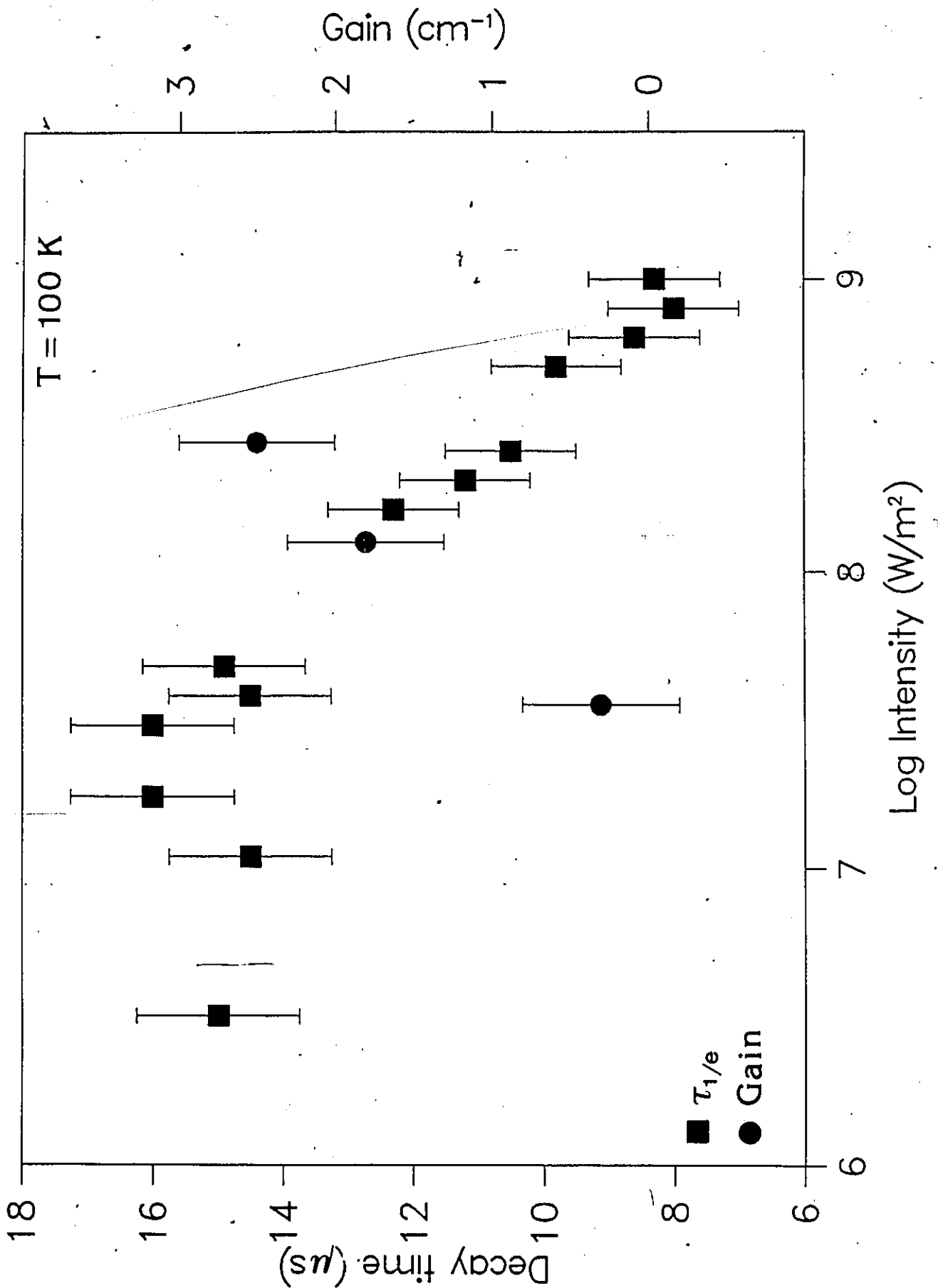


Figure 4.9 Cinétique en fonction de l'intensité d'excitation pour échantillon 5, et mesures du gain.

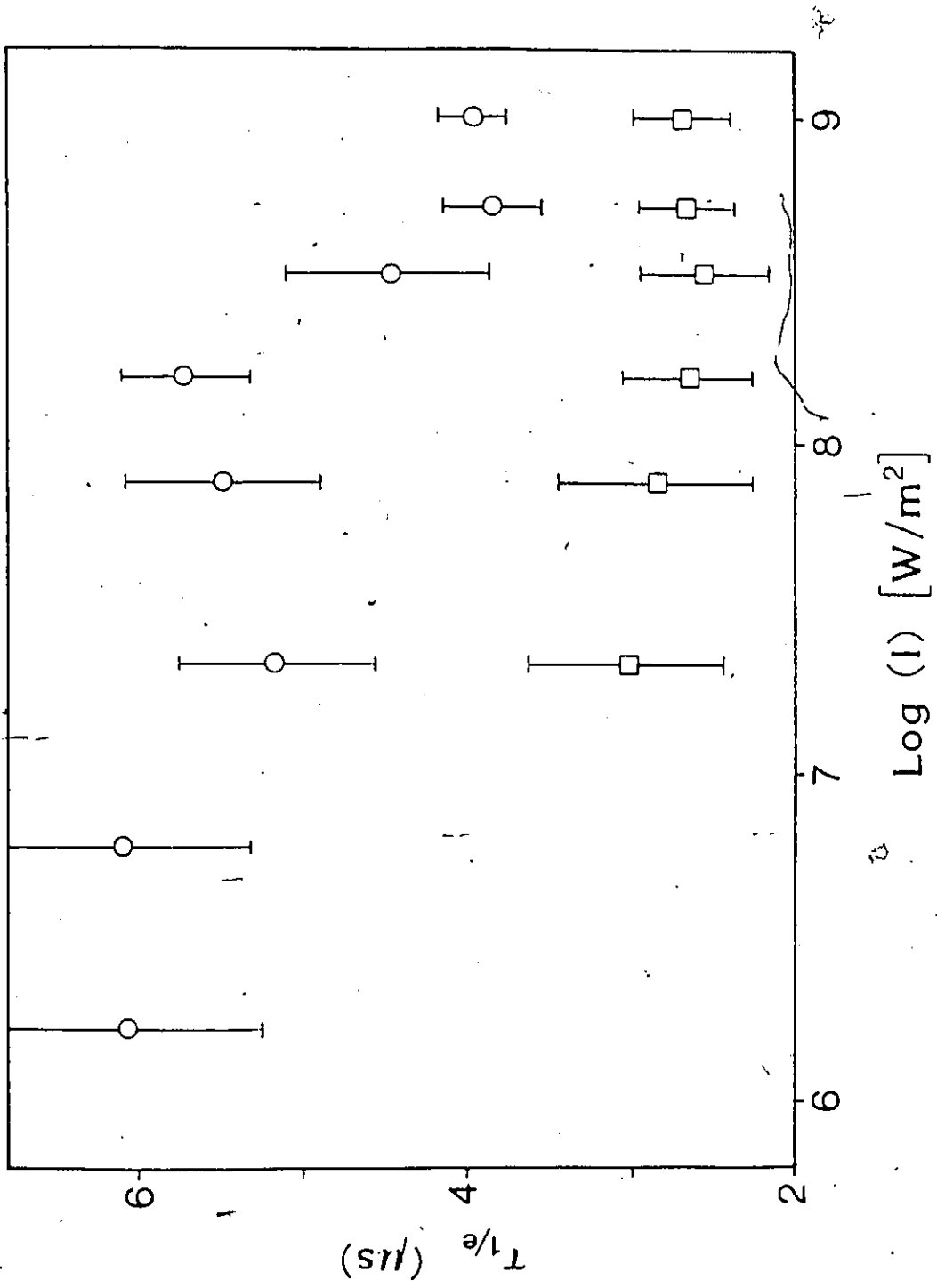


Figure 4.10 Cinétique en fonction de l'intensité d'excitation pour échantillon 2. ○ T=100 K, □ T=300 K.

observées sont plus courtes que dans l'échantillon #5 et sont assez près de la durée du pulse. On remarque que dans ces deux échantillons, les durées de vie efficaces sont plus longues à 100K qu'à 300K. Finalement, les différences de durée de vie entre ces deux échantillons est attribuable à des différences de densité de niveaux d'impuretés, causant des changements dans les probabilités de recombinaison.

Des mesures de cinétique ont également été prises sur l'échantillon #5 à une longueur d'onde d'excitation de 495 nm (2.5 eV, intrinsèque). Par contre, les durées de vie observées sont inférieures à 2  $\mu$ s, donc probablement inférieures à la durée du pulse d'excitation. Aucune variation dans ces durées de vie efficaces n'a été observée en variant l'intensité d'excitation.

#### iv) Gain

Quatre échantillons différents de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  ont été étudiés dans le but d'observer du gain optique dans ce composé. Ces échantillons portent les numéros 2,3,4 et 5. Certains résultats de photoluminescence ont déjà été présentés pour les échantillons #2,3 et 5. Le #4, étant plus court que les autres, a été peu étudié. Les mesures de gain sur celui-ci ont été négatives, possiblement en partie parce que sa petite taille ne permettait

pas d'exciter une région assez longue pour en faire la détection.

Dans la figure 4.11, les résultats de mesures de gain sous excitation extrinsèque à 600 nm (2.1 eV) et à 300K pour l'échantillon #2 sont présentés. Cet échantillon fut utilisé dans le but d'obtenir des mesures préliminaires seulement. Le maximum de gain observé est donc de  $3.2 \text{ cm}^{-1}$  à 720 nm, mais le maximum de la courbe semblerait plutôt être à  $\approx 730 \text{ nm}$ . La région spectrale couverte par la courbe de gain se situe entre 680 et 800nm, ce qui est un peu plus étroit que la largeur de la bande de photoluminescence à cette température. Quelques mesures de gain ont été effectuées à 100K sur cet échantillon, révélant des valeurs maximales de g de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

L'échantillon #3 a aussi été peu utilisé. Des gains de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$  sous excitation à 600 nm ont été observés à 300K et 100K, pour la luminescence à une longueur d'onde de 760 nm, mais des spectres complets n'ont pas été mesurés. Cet échantillon a été plus étudié à une longueur d'onde d'excitation de 667 nm (1.86 eV, extrinsèque éloigné). Dans ce cas, (cf figure 4.5), aucune brisure de la linéarité du signal PL-vs I et aucun gain ne fut observé. Cet échantillon fut endommagé durant ces mesures et aucun autre résultat ne put être obtenu.

L'échantillon #5 est celui à partir duquel la majorité des résultats de luminescence furent obtenus. Les mesures de PL en fonction de l'intensité d'excitation ont démontré une non-

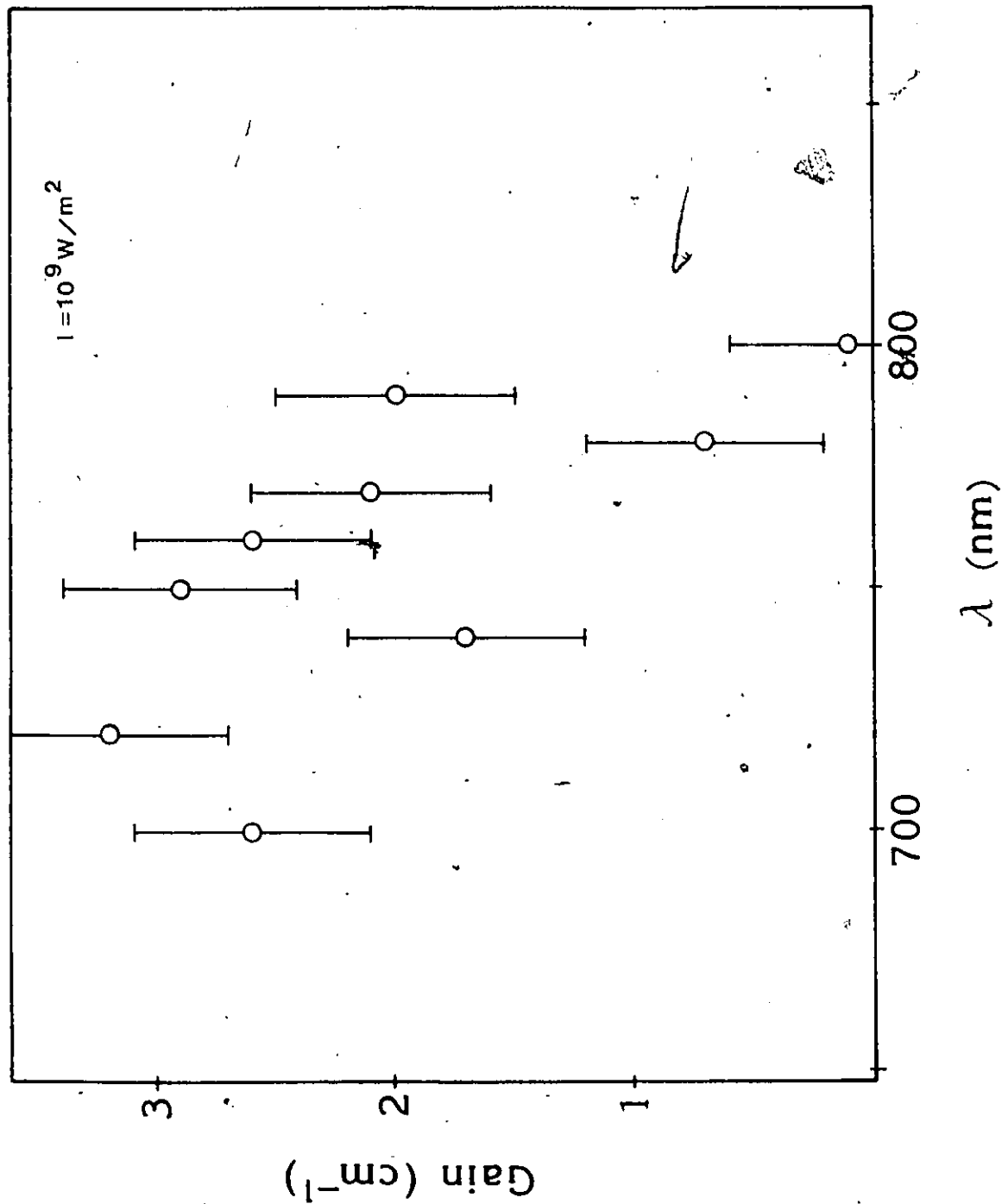


Figure 4.11 Gain en fonction de la longueur d'onde pour échantillon 2, T = 300 K.

linéarité du signal à des intensités de l'ordre de  $10^8 \text{ W/m}^2$ , et des discontinuités dans les mesures de cinétique apparaissent à la même intensité (cf figures 4.8 et 4.9). Des mesures de gain ont été effectuées à 300K et 100K et les distributions spectrales obtenues sont présentées dans la figure 4.12. La valeur maximale de  $g$  observée pour cet échantillon est de  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  à 300K et  $2.9 \text{ cm}^{-1}$  à 100K, en accord avec les mesures prises sur l'échantillon #2 où les gains sont du même ordre de grandeur et les valeurs observées à 100K sont également plus élevées qu'à 300K. On note aussi le déplacement de la position du maximum de gain vers les plus hautes énergies à 100K, passant de 780 nm à 300 K à 740 nm à 100K. Ce déplacement suit celui du maximum de la courbe de photoluminescence qui montre le même effet entre ces deux températures. Les incertitudes sur cette figure ont été dérivées à partir de répétition des mesures.

Dans la figure 4.13, un exemple typique des données obtenues lors de la mesure du gain pour cet échantillon est présenté, correspondant au gain maximal de  $2.9 \text{ cm}^{-1}$  mesuré à 100K. Les points expérimentaux (carrés noirs) représentent les mesures du signal de luminescence en fonction de la longueur de la région d'excitation. La courbe dénotée (a) fut obtenue à partir du lissage de ces données avec l'équation (2.49). Les courbes (b) et (c) furent calculées respectivement pour les cas où la variation du signal PL est linéaire avec le changement de la longueur d'excitation ( $g = 0$ ) et le cas où il y a absorption avec  $\alpha = 2.9 \text{ cm}^{-1}$ .

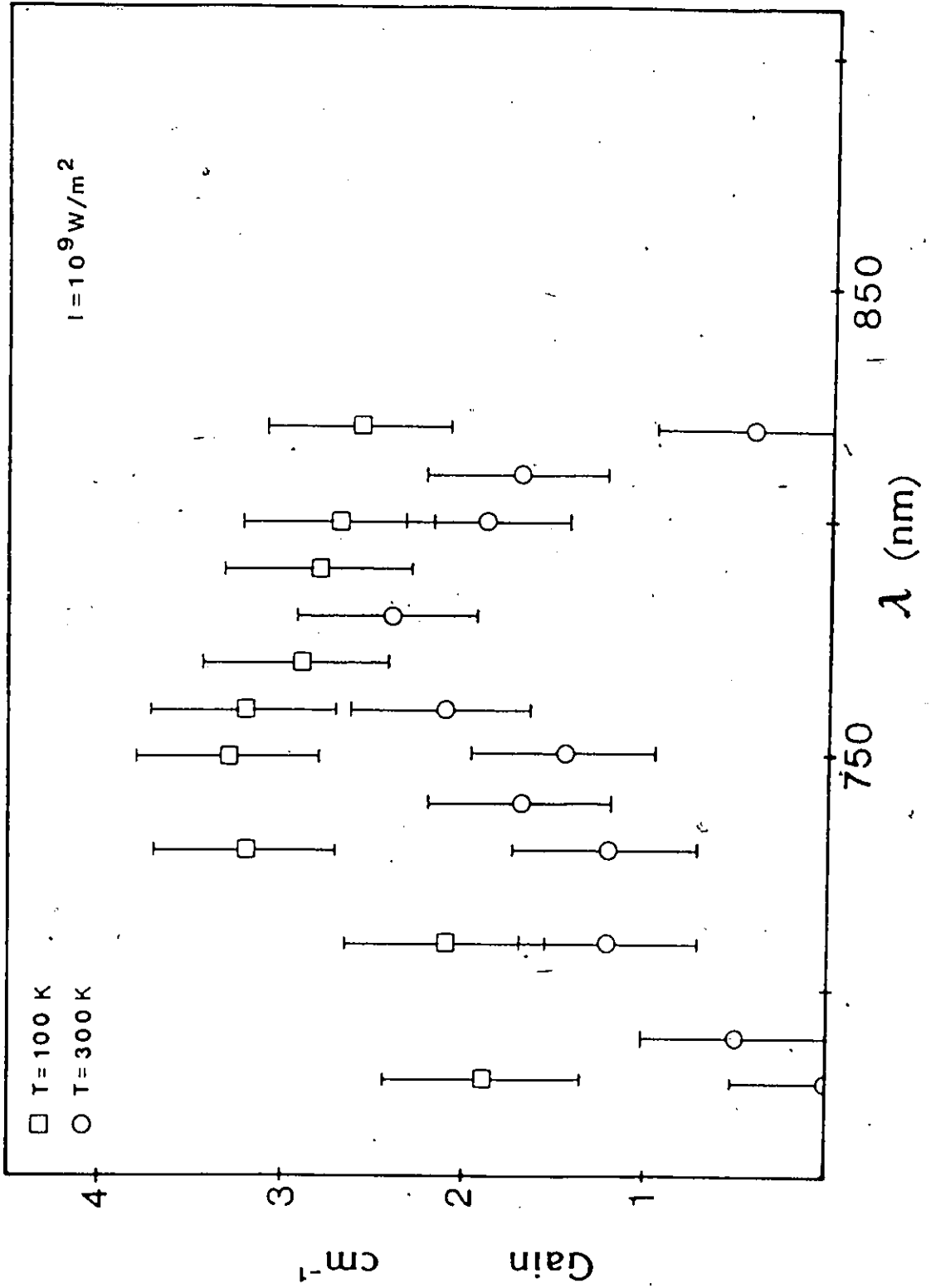


Figure 4.12 Gain en fonction de la longueur d'onde pour échantillon 5.

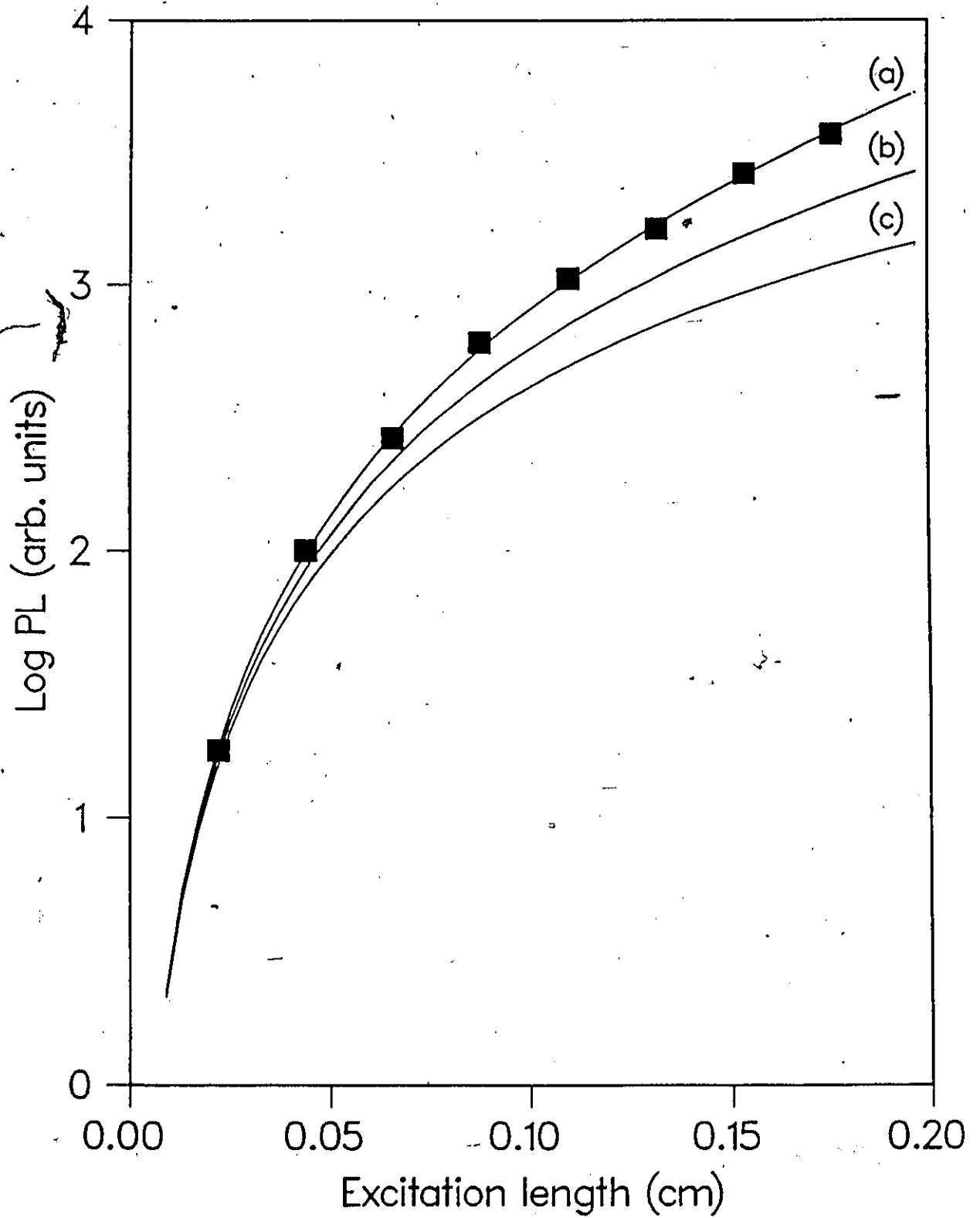


Figure 4.13 Log (PL) en fonction de la longueur de la région d'excitation: ■ données expérimentales, (a)  $g = 2.9 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $g = 0 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\alpha = 2.9 \text{ cm}^{-1}$ .

A 100K, des mesures ont également été prises de la variation de la valeur du gain en fonction de l'intensité d'excitation. Ces résultats sont présentés dans la figure 4.8b en conjonction avec les mesures de cinétique prises sur cet échantillon. Il est apparent que la montée rapide du gain avec l'intensité correspond à la chute des durées de vie efficaces et ces deux effets apparaissent à la même intensité que la brisure de la linéarité du signal PL en fonction de I (figure 4.5), et de la même brisure dans le graphe de PC vs I (figure 4.2). Notons également que l'apparition de l'émission stimulée est habituellement accompagnée de cette chute dans les durées de vie efficaces (34,35).

D'autres mesures du gain ont été tentées à des longueurs d'onde d'excitation et températures différentes sur cet échantillon. Il a d'abord été excité à une longueur d'onde de 495 nm (2.5 eV, intrinsèque) et le signal de luminescence observé sur une plage de longueurs d'onde allant de 700 à 900 nm. Du à l'instabilité du colorant utilisé, peu de mesures ont pu être prises, mais aucun gain n'a été observé dans ces conditions. Si l'on considère de plus que les mesures de cinétique indiquent que la durée de vie de la transition D-A est très courte (inférieure à la durée du pulse d'excitation, en accord avec les résultats de Grilli et Guzzi<sup>(10)</sup>), il semble possible que la transition soit trop rapide dans ce cas d'excitation pour permettre au système d'atteindre l'inversion de population. Ceci est en accord avec des mesures précédentes des durées de vie de la transition D-A

sous excitation intrinsèque<sup>(10)</sup> indiquant que la durée de vie efficace de cette bande est inférieure à 1  $\mu$ s. Comme mentionné plus tôt, dans le cas de l'excitation intrinsèque, la luminescence observée peut consister de plusieurs transitions différentes qui n'auront pas les mêmes durées de vie.

Cet échantillon a aussi été excité à une longueur d'onde de 580 nm (2.14 eV, extrinsèque), mais encore sans démontrer de gain. La stabilité du colorant utilisé pour ces excitations était encore un problème, limitant le nombre de mesures possibles. La plage de longueurs d'onde de la luminescence étudiée dans ce cas est entre 680nm et 850 nm. Ces résultats peuvent être corrélés avec ceux des mesures de PC vs I (figure 4.2), où l'on voit que la saturation du signal est déjà moins proéminente à une longueur d'onde d'excitation de 585 nm. Il semble donc possible qu'à une excitation à 580 nm, on n'atteigne pas l'inversion de population.

Finalement, ce même échantillon a été étudié à des températures de 8K et 30K sous excitation extrinsèque à 600 nm (2.1 eV). Les mesures à 8K n'ont pas révélées de gain sur une plage spectrale allant de 650 nm à 900 nm. Encore une fois, les mesures de cinétique indiquent une durée de vie efficace très courte ( $< 5 \mu$ s), en accord avec des résultats précédents<sup>(10)</sup>. Du à l'élargissement du gap interdit à cette basse température, il est possible que l'excitation à 600 nm à 8K corresponde plus aux transitions semblables à celles excitées à 300K à une longueur d'onde de 667 nm, où aucun gain ne fut observé.

Pour les mesures à 30K, à la même longueur d'onde d'excitation, du gain a été observé dans la région spectrale de 680 à 710 nm. Par contre, des difficultés d'ordre technique avec le laser à cette époque soulèvent des doutes sur la véracité de ces résultats. Egalement, en comparant ces résultats avec le spectre de photoluminescence obtenu sous les mêmes conditions d'excitation (voir figure 4.4), il est apparent que le spectre du gain serait considérablement déplacé vers les hautes énergies par rapport au spectre de photoluminescence, ce qui n'a été observé en aucun autre cas.

v) Résumé du Modèle

Le modèle proposé pour expliquer le gain optique dans le  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  est fortement basé sur celui proposé par Guzzi et Grilli <sup>(22)</sup> pour expliquer la photoluminescence dans ce même composé. Lorsque les électrons sont excités par la transition 2 (cf figure 2.2, excitation extrinsèque) des niveaux accepteurs A à la bande de conduction, ils sont rapidement piégés par les niveaux donneurs D dans un temps de l'ordre de  $10^{-9}$  s <sup>(8)</sup>. Une fois dans ces niveaux, les électrons cascaded vers le bas de la distribution exponentielle, tout en se recombinant avec les centres accepteurs vides des niveaux A. La durée de vie efficace des électrons dans les niveaux D est de l'ordre de 10  $\mu\text{s}$  sous excitation à basse intensité.

Lorsque celle-ci devient très grande, et que la densité de photons absorbés dans le cristal est de l'ordre de la densité des niveaux accepteurs ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  <sup>(4)</sup>), le cristal ne peut plus fournir les électrons nécessaires pour continuer une variation linéaire du nombre de porteurs excités à la bande de conduction avec le nombre de photons incidents sur le composé. A partir de cette intensité, le photocourant et la photoluminescence mesurés en fonction de l'intensité d'excitation commencent à saturer. On remarque également à ce point une chute dans les durées de vie efficaces de la transition D-A à 300K et à 100K, suggérant

l'apparition d'émission stimulée<sup>(34,35)</sup>. Une mesure du gain en fonction de l'intensité démontre également une croissance de sa valeur absolue à partir de cette intensité.

Tous ces facteurs pointent donc vers l'existence d'une inversion de population entre les distributions de niveaux d'énergie D et A et la présence d'émission stimulée, donc de gain optique. Dans le cas de l'excitation intrinsèque, les transitions des niveaux donneurs à la bande de valence joueront un rôle plus important et dans le cas de l'excitation extrinsèque à très basse température (8K), les niveaux  $\nabla$  peuvent aussi jouer un rôle important en captant des électrons qui iraient normalement dans les niveaux D, en plus de l'élargissement du gap interdit qui diminue le coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'excitation utilisée (600 nm).

## Conclusion

Le gain optique aux températures de 300K et de 100K a été observé dans des monocristaux de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  sous excitation extrinsèque. Les gains observés ici sous excitation extrinsèque ont des valeurs maximales de  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  à 300K et de  $2.9 \text{ cm}^{-1}$  à 100K, ce qui est un ordre de grandeur plus grand que le ruby ( $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) mais quand même beaucoup plus faible que dans le cas de plusieurs autres semiconducteurs (e.g.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  dans le GaAs<sup>(24)</sup>, mesuré avec la même technique). D'autres mesures devront être entreprises dans les régions d'excitation situées entre l'excitation intrinsèque (495 nm, aucun gain) et extrinsèque (600 nm, gain observé) pour déterminer le point de transition où l'inversion de population n'est plus possible sous les conditions d'excitation utilisées ici. Egalement, le même genre de travail devra être effectué dans la région extrinsèque entre les longueurs d'onde d'excitation de 600 nm et 667 nm (aucun gain). Il serait aussi intéressant de poursuivre les mesures aux basses températures, encore une fois pour déterminer le point de transition où il n'y a plus d'émission stimulée (gain = 0 à 8K).

D'intérêt plus pratique, les autres composés de la famille  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_4$  pourraient également être étudiés, puisqu'ils partagent de nombreuses propriétés avec le composé étudié ici, et pourraient donc aussi donner lieu à de l'émission stimulée. Si

tel est le cas, une combinaison de ces composés pourrait être utilisée comme les lasers à colorant pour couvrir la région du visible et du proche infra-rouge grâce à leur émission sur de larges plages de longueurs d'onde.

Parmi les améliorations à apporter à la technique utilisée ici pour observer le gain optique, on note l'évaporation d'une couche métallique sur l'arrière de l'échantillon étudié et sur l'une de ses extrémités de façon à diminuer les pertes d'émission stimulée dans les directions autres que l'axe d'excitation et pour augmenter le pourcentage de photons incidents absorbés. Notons également qu'il serait aussi important d'étudier la possibilité de pomper le semiconducteur par des moyens électriques, étant donné les difficultés pratiques d'un système à pompage optique dans le cas d'un laser semiconducteur.

## Appendice

Le LeCroy 3500 SA fut utilisé pour emmagasiné toutes les données de photoconductivité et de photoluminescences prises sous excitation des échantillons à l'aide du laser à colorant. Cet appareil étant d'un usage assez complexe, il mérite qu'une courte section de discussion lui soit attribuée.

Cet appareil consiste en un microprocesseur 6502 couplé à une série d'accessoires périphériques, soit un amplificateur et générateur de pulse de synchronisation, un digitiseur à haute fréquence et deux unités de disquettes ayant une capacité de 360 kilo-octets (noté kB) chacunes. C'est en fait le digitiseur qui constitue la puissance de cet appareil: il s'agit de deux cartes électroniques TR881B et MMB103A fabriquées par LeCroy. La première de celles-ci permet le prélèvement de 100 millions d'échantillons à la seconde et est couplé à la seconde carte qui est une mémoire très rapide d'une capacité de 8 kB. Les données emmagasinées dans celles-ci sont ensuite transférées dans la mémoire principale de l'appareil qui est accédée par le microprocesseur 6502. Les données ainsi acquises peuvent ensuite être copiées sur les disquettes pour emmagasinage permanent.

Une des difficultés principales dans l'usage de cet appareil est sa mémoire vive limitée à 8 kB. Celle-ci doit donc être

divisée judicieusement pour obtenir un nombre de données optimal. Lorsque la mémoire est pleine, l'expérience doit être interrompue pour sauver les données sur disquette. Pendant ce temps, la puissance du laser peut varier et dans le cas des mesures de photoluminescence et de gain, on n'obtient pas de bons résultats en continuant une même série de mesures après cette interruption. Le fonctionnement du digitiseur est comme suit: après chaque signal de synchronisation, 512 prélèvements de données sont effectués séparés par un écart temporel fixe. Par exemple, dans la plupart des expériences de PL, un écart de 20 ns entre chaque prélèvement fut choisi, donnant ainsi une durée totale de mesures de 10.24  $\mu$ s à chaque pulse. Pour les mesures de cinétique, l'écart choisi fut de 160 ns pour permettre d'obtenir l'évolution de la luminescence jusqu'à 80  $\mu$ s après chaque pulse. Dans tous ces cas, on doit obtenir une mesure du bruit de fond pour chaque mesure de luminescence; ceci implique que pour les mesures mentionnées plus haut, on divisait la mémoire de 8 kB en seize partitions de  $\frac{1}{2}$  kB, permettant de recueillir 8 mesures et leurs bruits de fond avant de remplir la mémoire...

Mentionnons également que l'amplificateur et générateur de pulse de synchronisation joue un rôle important dû à la variation de l'amplitude des pulses générés par le détecteur au silicium (cf figure 3.6). Ceux-ci sont souvent inadéquats pour bien synchroniser le digitiseur et le signal doit d'abord passer par l'amplificateur et ensuite par le générateur de pulse avant d'être envoyé à celui-ci. L'amplitude de ce pulse doit être ajusté de

façon à éliminer les échos électroniques souvent présents dans le signal du détecteur au silicium.

### Références

1. F. Meloni, G. Mula et G. Pegna, *Il Nuovo Cimento* 2, 1736 (1983).
2. Y. Seki, S. Endo et T. Irie, *Phys. Stat. Sol. (a)* 71, 365 (1982).
3. H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, 103 (1980).
4. S. Endo et T. Irie, *J. Phys. Chem. Solids* 37, 201 (1976).
5. D. Manca, F. Raga et A. Spiga, *Nuovo Ciment.* 19B, 15 (1974).
6. M. Guzzi et G. Baldini, *J. Lumin.* 9, 514 (1975).
7. A. Serpi, *J. Phy.* D9, 1881 (1976).
8. A. Anedda, L. Garbato, F. Raga et A. Serpi, *Phys. Stat. Sol. (a)* 50, 643 (1978).
9. A. Bosacchi, G. Bosacchi, S. Franchi et L. Hernandez, *Solid State Comm.* 13, 1805 (1973).
10. E. Grilli et M. Guzzi, *Il Nuovo Cimento* 2, 1927 (1983).
11. E. Grilli, M. Guzzi, P. Cappelletti et A. V. Moskalonov, *Phys. Stat. Sol. (a)* 59, 755 (1980).
12. W.K. Unger, H. Meuth, J.C. Irvin et H. Pink, *Phys. Stat. Sol. (a)* 46, 81 (1978).
13. S. Charbonneau, E. Fortin et A. Anedda, *Phys. Rev. B* 31, 2326 (1985).
14. N.V. Noshi, C.E. Rodriguez et A.B. Vincent, *Il Nuovo Cimento* 2, 1906 (1983).
15. Y. Seki, S. Endo et T. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, 1667

- (1980).
16. H. Nakanishi, H. Miyashita, S. Endo et T. Irie, Jpn. J. Appl. Phys. 20: 1481 (1981).
  17. E. Grilli, M. Guzzi, A. Anedda, F. Raga et A. Serpi, Solid State Comm. 27, 105 (1978).
  18. H. Nakanishi, S. Endo et T. Irie, Jpn. J. Appl. Phys. 12, 1646 (1973).
  19. S.I. Radautsan, N.N. Syrbu, V.E. Tezlevan, K.F. Sherban et N.P. Baran, Phys. Stat. Sol. (b) 57, K93 (1973).
  20. G.B. Abdullaev, D.A. Guseinova, T.G. Kerimova et R.K.H. Nani, Soviet Phys. Semicond. 8, 785 (1974).
  21. H. Ihara, H. Abe, S. Endo et T. Irie, Solid State Comm. 28, 563 (1978).
  22. M. Guzzi et E. Grilli, Mater. Chem. and Phys. 11, 295 (1984).
  23. W. Czaja, Phys. Kondens. Materie 10, 299 (1970).
  24. K.L. Shaklee, R.E. Nahory et R.F. Leheny, J. Lumin. 7, 284 (1973).
  25. L. Krausbauer, R. Nitsche et P. Wild, Proc. Internat. Conf. Luminescence, Budapest (1966).
  26. S. Charbonneau, E. Fortin, J. Beauvais, Can. J. Phys., to be published (1987).
  27. A. Rose, Photoconduction, Dunod, (1966).
  28. O. Svelto, Principles of Lasers, Plenum Press, 1976.
  29. L. Tarasov, Laser Physics and Applications, MIR, (1986).
  30. L. Tarasov, Laser Physics, MIR, (1983).
  31. Dye Lasers, Topics in Applied Physics, Vol. 1, 2nd Edition, Springer-Verlag (1977).

32. CMX-4 Owner Manual, Chromatix, Mountainview, California, 1976.
33. S. Charbonneau, non-publié, 1985 (thèse).
34. G.M. Loiacono, M.F. Shone et G. Mizell, Appl. Phys. Lett. 48 (10), 622 (1986).
35. H.D. Wolf, K. Richter et C. Weyrich, Solid State Comm. 15, 725 (1974).