

Université de Montréal

**Etude des propriétés optiques de puits quantiques contraints
ultra-minces d'InAs/InP**

par
Ali Lanacer

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en Physique

Juin 2006

© Ali Lanacer, 2006.



QC

3

U54

2006

V. 019



AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Etude des propriétés optiques de puits quantiques contraints
ultra-minces d'InAs/InP**

présentée par:

Ali Lanacer

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

François Schiettekatte	Président
Richard Leonelli	Directeur de recherche
Patrick Desjardins	Membre du jury
Sylvain Raymond	Examineur externe

Thèse acceptée le: 28 Juin 2006



SOMMAIRE

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés optiques de puits quantiques (PQs) contraints ultra-minces d'InAs/InP obtenues par la technique de croissance épitaxiale en phase vapeur aux organométalliques (Metal Organic Chemical Vapor Deposition ou MOCVD). La couche d'InAs constituant le puits a une épaisseur nominale variant entre 1 et 4 monocouches (MC) déposée sur un substrat d'InP dopé Fer et orienté selon le plan (001). L'étude optique consiste en une série de mesures par diffusion Raman, photoluminescence (PL) et photoluminescence excitée (PLE).

En utilisant la diffusion Raman, nous avons pu observer les modes de phonons dans des PQs ayant une épaisseur aussi petite qu'une monocouche. Ces modes ont été identifiés aux premiers modes LO_1 de phonons optiques longitudinaux confinés dans la couche d'InAs.

L'étude a montré que les fréquences observées sont en très bon accord avec celles calculées par la méthode *ab initio*. Aussi, contrairement aux prédictions du modèle standard de phonons confinés, les fréquences mesurées des phonons confinés varient de façon continue. Ceci peut être expliqué par un effet de confinement latéral induit par des fluctuations à courte échelle dans l'épaisseur de la couche d'InAs.

L'ajustement des fréquences expérimentales aux prédictions du modèle standard donne une valeur pour le paramètre δ inférieure à la valeur usuelle ($\delta = 1$). Le calcul *ab initio* a montré, dans ce cas ci, qu'il y a une importante pénétration de la vibration de la couche d'InAs dans la barrière : les premiers atomes de phosphore situés à l'interface ne sont pas fixes, comme ils sont supposés l'être dans le modèle standard pour ($\delta = 1$), mais vibrent en antiphase avec leurs voisins.

Quand l'épaisseur du puits est supérieur à $d_c \simeq 2.4$ MC, le spectre Raman parallèlement avec la PL passe d'un spectre à pic unique vers un spectre à émissions multiples. Ce changement est dû à une transition 2D/3D dans le mode de croissance qui donne lieu à la formation de nanostructures 3D d'InAs sur une couche de

mouillage d'épaisseur voisine de 2 MC.

Notre étude a montré qu'un sondage macroscopique comme la diffusion Raman, qui moyenne sur la surface sondée, peut aussi fournir des informations quantitatives précises sur la morphologie et la structure des interfaces dans les hétérostructures ultra-minces.

Par ailleurs, l'étude de la PL a montré que lorsque l'épaisseur du puits est inférieure à d_c , le spectre est formé d'un seul pic dont l'énergie varie de façon continue et ne correspond pas nécessairement à un nombre entier de MC. La PLE, par contre, a révélé dans ce cas des résonances hh_1 (trous lourds) et lh_1 (trous légers) dont la fréquence varie de façon discrète entre 1.22 eV et 1.32 eV et (1.32 eV et 1.37 eV respectivement). La comparaison de ce résultat avec celui obtenu par les mesures Raman a permis d'associer ces résonances à des épaisseurs de puits égales à 1 MC et 2 MC, ce qui représente une monocouche de moins de ce qui leurs a été assigné dans des études antérieures. D'autre part, quand l'épaisseur du puits est supérieure à d_c le spectre contient une série de pics dont la position en énergie est supérieure à celle prédite par le calcul. L'écart est trop grand pour être expliqué par un effet de contrainte ou de confinement latéral. Une diffusion du phosphore dans les îlots d'InAs suite à un échange As-P peut expliquer cet écart.

L'étude de la PL en fonction de la température a révélé des comportements différents selon que la couche constituant le puits est complète ou incomplète avec des nanostructures 3D à sa surface. Un comportement anormal, comme la diminution de la largeur des pics, l'augmentation de l'énergie et de l'intensité est observé quand la température augmente entre 20 et 150 K. Ceci a été attribué à une réorganisation thermique dans l'occupation des différents états localisés.

Aussi, l'étude de la variation de la PL en fonction de la densité d'excitation nous a permis de montrer que les lignes composant la PL multipics ne provenaient pas d'une recombinaison excitonique à partir de niveaux excités mais plutôt d'îlots d'InAs de différentes épaisseurs.

Enfin, les mesures de polarisation effectuées à basse température ont montré que

les spectres de PL ne présentaient aucun effet de polarisation notable. Ceci indique que les flots d'InAs n'ont pas subi un allongement significatif suivant la direction $[1\bar{1}0]$.

Mots clés :

Diffusion Raman

Puits quantiques

Phonons optiques

Modes confinés

Photoluminescence

HR-XRD

ABSTRACT

This thesis concerns the study of the optical properties of ultrathin InAs/InP single quantum wells (QWs) grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy (MOCVD). The wells are deposited on Fe-doped (100) semi-insulating InP substrates and have nominal thickness varying between 1 and 4 monolayers (ML). The optical study consist of a series of measurements using Raman scattering, photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE).

Using Raman scattering, we have been able to observe phonon modes in ultrathin InAs/InP QWs with well thickness as small as one monolayer. These modes are attributed to the first InAs-confined longitudinal optical phonons modes.

The study has revealed that the measured frequencies are in good agreement with those calculated by the *ab initio* method. Also, contrary to the predictions of the standard model of confined phonons, the observed frequencies vary continuously with InAs thickness. This can be explained by lateral phonon confinement induced by short-scale InAs layer thickness fluctuations.

The fit of the experimental frequencies to the predictions of the standard model leads to a value for the parameter δ lower than the usual one ($\delta = 1$). *Ab initio* calculations showed in this case that there is a significant penetration of the InAs vibration into the barrier : the first phosphorus atoms located at the interface are not fixed, as they are supposed to be in the standard model for ($\delta = 1$), but vibrate in antiphase with respect to their neighbors.

When the well thickness is higher than $d_c \simeq 2.4$ ML, the Raman spectrum, in parallel with the PL, evolve from single to multiple peak emission. This change is due to 2D/3D growth mode transition which leads to the formation of 3D InAs nanostructures on a wetting layer with a thickness close to 2 ML.

Our study shows that even a macroscopic probe such as Raman scattering can provide precise quantitative information on the morphology and the interface structure of ultrathin heterostructures.

On the other hand, the PL study has shown that when the well thickness is lower than d_c , the PL contains only one emission peak with a continuous energy shift that does not necessarily correspond to an integer number of ML. The PLE, on the other hand, has shown in these cases discrete variation of hh_1 (heavy-hole) and lh_1 (light-hole) resonance between 1.22 eV and 1.32 eV and 1.32 eV and 1.37 eV respectively. Taking into account the result obtained from the Raman study these resonances were attributed to 1 ML and 2 ML well thickness, which represent one monolayer less than what was assigned to these resonances in former study. On the other hand when the well thickness is higher than d_c , the spectrum consists of a series of peaks whose energy positions are higher than those predicted by calculations. The difference is too large and can not be explained by strain or lateral confinement effect. A phosphorous diffusion in the InAs islands by an As-P exchange can explain this difference.

A PL study as a function of temperature has revealed different behaviors according to whether the well is a complete or incomplete layer with nanostructures on its surface. Anomalous behaviors, such as the decrease of the linewidth and the increase in energy and intensity, was observed with increasing temperature between 20 and 150 K. This was attributed to the thermal reorganization in the occupancy of the various localized states.

Also, the excitation density PL study enabled us to show that the different emission PL peaks cannot originate from excited state emission but rather from InAs islands with different thicknesses.

Finally, low temperature polarization measurements did not reveal any notable polarization effect in the PL spectra. This indicates that the InAs islands are not significantly elongated along the $[1\bar{1}0]$ direction.

Keywords :

Raman scattering

Quantum wells

Optical phonons

Confined modes

Photoluminescence

HR-XRD

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iv
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xvi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : CONCEPTS THÉORIQUES ET BRÈVE REVUE SUR LE SYSTÈME InAs/InP	5
1.1 Puits quantiques	5
1.1.1 Définition	5
1.1.2 Fonctions d'ondes et niveaux d'énergie	6
1.1.3 Densité d'états	9
1.2 Point quantique	10
1.2.1 Densité d'états	10
1.2.2 Excitons	11
1.3 L'approximation de la fonction enveloppe (EFA)	14
1.4 Modèle de liaison forte (tight-binding)	15
1.5 Croissance d'hétérostructures	17
1.5.1 Épaisseur critique	17
1.5.2 La croissance auto-organisée	19
1.6 Une brève revue du système InAs/InP	22
1.6.1 Evolution de la forme des nanostructures sur InP(001)	23
1.6.2 Photoluminescence (identification des émissions)	25
1.6.3 Conclusion	29
CHAPITRE 2 : PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MATÉRIAUX SEMI- CONDUCTEURS	31
2.1 Transitions optiques	31

2.1.1	Absorption optique	31
2.1.2	Recombinaison	35
2.2	Dynamique des porteurs	39
2.2.1	Capture et relaxation	39
2.2.2	Relaxation par effet Auger	41
2.2.3	Goulot d'étranglement (Phonon bottleneck)	43
2.2.4	Durée de vie des porteurs	44
2.3	Origine du confinement des phonons optiques	46
2.3.1	Effet du confinement sur la fréquence des phonons	47
2.3.2	Effet de la contrainte sur la fréquence des phonons	47
2.4	Calcul des modes confinés (modèle standard)	48
2.4.1	Phonons d'interfaces	50
2.4.2	Phonons acoustiques	51
2.4.3	Les phonons et la rugosité d'interface	52
2.4.4	Règles de sélection	53
2.5	La résonance de Fano	54
CHAPITRE 3 : TECHNIQUES UTILISÉES DANS LA CARACTÉ-		
RISATION OPTIQUE		57
3.1	Photoluminescence en régime continu	57
3.2	Absorption optique	63
3.3	Excitation de la photoluminescence	64
3.4	Diffusion Raman	67
3.5	Échantillons	70
3.5.1	La couche d'encapsulation	73
3.5.2	Traitement des spectres Raman	74
CHAPITRE 4 : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES PHONONS		
OPTIQUES CONFINÉS		77
4.1	Introduction	77
4.2	Mesures de diffusion Raman	79

4.3	Calcul <i>ab initio</i>	84
4.4	Comparaison avec le modèle standard	87
4.5	Comparaison avec le calcul direct	91
4.6	Conclusion	95
CHAPITRE 5 : ETUDE OPTIQUE PAR PHOTOLUMINESCENCE ET PHOTOLUMINESCENCE EXCITÉE		97
5.1	Introduction	97
5.2	Étude par photoluminescence	99
5.2.1	Photoluminescence à basse température	99
5.2.2	Mesures de l'excitation de la photoluminescence	105
5.2.3	Comparaison avec les résultats des calculs EFA et TB	108
5.3	Effet de la température	116
5.3.1	Introduction	116
5.3.2	Évolution des spectres de PL avec la température	116
5.3.3	Effet de la température sur l'énergie de l'émission PL	123
5.3.4	Couche de mouillage	127
5.3.5	Effet de la température sur la largeur des pics	129
5.3.6	Évolution de l'intensité intégrée avec la température	133
5.3.7	Émission thermique des porteurs	135
5.4	Étude en fonction de la densité d'excitation	141
5.4.1	Introduction	141
5.4.2	Résultats et discussion	141
5.5	Mesure de polarisation	154
CONCLUSION		158
REMERCIEMENTS		165

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Variation de la fréquence du premier mode confiné LO_1 de phonons optiques en fonction de l'épaisseur du puits dans le système InAs/InP. D'après [78].	47
2.2	Règles de sélection pour la diffusion Raman (Γ_{15} component) dans une géométrie de rétrodiffusion sur les faces (001), (110), et (111) d'un cristal possédant une structure zinc-blende. d_{TO} et d_{LO} sont les éléments du tenseur Raman des modes TO et LO respectivement. . .	54
3.1	Temps de croissance de la couche d'InAs avec son épaisseur et celle de la couche d'encapsulation (Cap) mesurées par HR-XRD. Pour les échantillons 206, 207 et 210, cette dernière n'a pas été mesurée et devrait être proche des valeurs indiquées.	73
4.1	Épaisseur HR-XRD de la couche d'InAs et paramètres d'optimisation, par une forme de BWF, des différents pics observés dans les spectres Raman des échantillons étudiés.	83
4.2	Paramètres de maille expérimentaux, calculés et les coefficients de Poisson des deux matériaux InAs et InP.	86
5.1	Énergies et largeurs des pics observés dans les spectres de PL des échantillons 199, 200, 204 et 210. d_{XRD} est l'épaisseur de la couche d'InAs telle que mesurée par la technique HR-XRD.	101
5.2	Positions, largeurs et intensités relatives des différentes lignes observées dans les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 à la température de 6 K.	103
5.3	Énergies de l'émission PL, de la résonance trous lourds hh_1 et trous légers lh_1 observées dans les spectres de PL et de PLE de cinq échantillons étudiés.	107

- 5.4 Paramètres de modélisation de l'intensité intégrée de la PL par les équations 5.2 et 5.3 en utilisant une et deux énergies d'activation respectivement. E_{WL} , dans la dernière colonne, désigne l'énergie de la couche de mouillage estimée à 1.23 eV à $T = 5$ K. 138

LISTE DES FIGURES

1.1	(a) : PQ carré de largeur L_z et de hauteur V_0 ; (b) : Couche d'un matériau semi-conducteur A possédant un gap inférieur à celui du matériau semi-conducteur B.	5
1.2	Solutions graphiques des équations 1.9 et 1.10. Les solutions paires et impaires correspondent à l'intersection de la droite de pente $k_0^{-1} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mV_0}}$ avec les fonctions tangente (ligne continue) et cotangente (ligne discontinue) respectivement.	7
1.3	(a) : Mini-bandes d'énergie créées par le confinement à deux dimension; (b) : Densité d'états à deux dimensions (-) et à trois dimensions (- -).	9
1.4	La densité d'état à zéro dimension.	10
1.5	Les états d'énergie de l'exciton de Wannier.	11
1.6	Variation de l'épaisseur critique en fonction du désaccord de maille (composition x) dans le système $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. D'après [10]. . .	17
1.7	Schéma montrant l'évolution de la morphologie de la surface en fonction de la quantité d'InAs déposée (de 0.87 à 1.57 ML) dans le système $\text{InAs}/\text{GaAs}(001)$. D'après [21].	20
1.8	Évolution du spectre de PL pris à basse température avec la forme des nanostructures qui se développent à la surface de la couche d'InAs dans le système InAs/InP . Les nombres en haut de la figure indiquent le temps d'arrêt dans la croissance. D'après [35].	24
1.9	Variation de l'énergie d'émission PL en fonction de l'épaisseur du puits pour différents systèmes incluant InAs/InP , InAs/GaAs et $\text{InAs}/\text{InAlAs}$. Les courbes correspondent aux énergies calculées en utilisant un valence-band offset (VBO) de 270 et 480 meV. D'après [50].	26

1.10	Variation de l'énergie de transition en fonction de l'épaisseur du puits pour le système InAs/InP. Cercles : X_{hh} ; Carrés : X_{lh} . Les courbes correspondent au calcul EFA en utilisant un décalage de bande de conduction $\Delta E_c = 75\%$ (ligne continue) et $\Delta E_c = 40\%$ (ligne discontinue). D'après [55].	28
2.1	Variation du spectre d'absorption d'un multipuits quantiques (MPQ) GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ avec l'épaisseur du puits (L_z). D'après [58].	33
2.2	Spectres d'absorption calculés pour un ensemble de BQs de CdS de forme sphérique ayant une distribution de taille gaussienne. Les nombres en % sur les courbes correspondent à la déviation standard autour d'un rayon moyen de 20 Å. D'après [57].	33
2.3	Schéma représentant les règles de sélection pour les transitions optiques dans une structure quantique.	34
2.4	Schéma représentant les différents mécanismes de recombinaison dans un matériau semi-conducteur.	35
2.5	Variation du temps de vie des porteurs avec l'intensité d'excitation dans un ensemble de BQs InAs/InP. D'après [70].	40
2.6	Schéma représentant les différents processus de capture et de relaxation. (a) : Émission de multiphonons, (b) : Effet Auger.	41
2.7	Variation du temps de montée de la PL en fonction de la densité d'excitation mesurée sur un ensemble de BQs d'InAs/GaAs. Pour des densités intermédiaires, le temps de montée décroît selon l'inverse de la densité d'excitation ($1/N$) et la relaxation des porteurs est gouvernée par le processus Auger. D'après [71].	42
2.8	Spectres de PL résolues dans le temps (PLRT) mesurés sur des BQs d'InAs/GaAs pour le niveau fondamental ($ 0\rangle$), premier et deuxième niveaux excités ($ 1\rangle$, $ 2\rangle$) et de la couche de mouillage (WL). D'après [77].	44

- 2.9 Courbes de dispersion des deux matériaux InAs et InP volumiques non contraints. (lignes continues) : fréquence calculée, (cercles) : Données neutrons, (points) : Données Raman. D'après R. Carles et coll. Phys. Rev. B 22, 4804(1980). Les deux courbes ont été mises à la même échelle pour montrer que la branche des phonons optiques dans l'InAs tombe dans une bande interdite pour les phonons dans l'InP. 46
- 2.10 Schéma montrant l'effet du désaccord de maille entre l'InAs et l'InP ($\simeq 3.2\%$) sur la couche constituant le PQ. L'accommodation des paramètres se fait dans le plan de la couche et provoque un changement dans la symétrie de la maille cristalline qui passe du cubique vers le tétraédrique. 48
- 2.11 Schéma représentant les deux configurations utilisées dans les mesures Raman en mode de rétrodiffusion, (a) : Configuration croisée notée $z(x, y)\bar{z}$, le champ électrique de l'onde incidente \mathbf{E}_i est perpendiculaire à celui de l'onde diffusée \mathbf{E}_s , (b) : Configuration parallèle notée $z(x, x)\bar{z}$, le champ électrique de l'onde incidente \mathbf{E}_i est parallèle à celui de l'onde diffusée \mathbf{E}_s 49
- 2.12 Spectre Raman de phonons acoustiques confinés dans un super-réseau de PQ GaAs/AlGaAs. Les flèches en bas de la courbe indiquent les positions calculées dans le cadre d'un schéma de bandes repliées. D'après [88]. 51
- 2.13 Schéma montrant la résonance de Fano due à un recouvrement entre le continuum des états électroniques dans la mini-bande de conduction (zone hachurée) d'un SR et les états discrets des phonons LO. (a) : processus de diffusion Raman résonante anti-Stokes où un photon incident d'énergie $\hbar\omega_i$ est diffusé avec une énergie $\hbar\omega_s$ après avoir absorbé un phonon LO d'énergie E_p . (b) : diffusion Raman induite par une transition électronique intra-mini-bande et donnant lieu à une interaction de type Fano. 55

3.1	Schéma du dispositif expérimental utilisé dans les mesures de la PL.	59
3.2	Dispositif de porte échantillon utilisé dans les mesures de polarisation de la PL. (a) : photo du porte échantillon monté sur la tige; (b) : poulie située en haut de la tige avec le fil d'entraînement; (c) : vue en gros plan du porte échantillon.	61
3.3	Schéma du dispositif expérimental utilisé dans les mesures de la PLE.	65
3.4	Shéma du dispositif utilisé dans les mesures de diffusion Raman.	69
3.5	Courbe de diffraction HR-XRD (004) obtenu sur l'échantillon 199 (1.34 MC), (ligne continue) : courbe expérimentale; (ligne discontinue) : courbe simulée qui a été décalée vers le bas pour des raisons de clarté.	72
3.6	Variation de l'épaisseur de la couche d'InAs des différents échantillons mesurée par HR-XRD en fonction du temps de dépôt de l'InAs.	72
3.7	Spectres Raman d'un échantillon de PQ InAs/InP, du substrat InP et de la couche InAs. Le spectre de la couche d'InAs est obtenu en soustrayant le spectre du substrat de celui de l'échantillon.	75
4.1	Spectres Raman des différents échantillons étudiés pris à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation était 514,5 nm et les spectres ont été enregistrés dans la configuration $z(x, y)\bar{z}$. Les nombres à droite correspondent aux épaisseurs de la couche d'InAs mesurées par HR-XRD.	80
4.2	Spectres Raman des différents échantillons étudiés pris à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation était 514,5 nm et les spectres ont été enregistrés dans la configuration $z(x, x)\bar{z}$ et reproduits à la même échelle que sur la figure 4.1	81
4.3	Spectres Raman des différents échantillons pris à la température ambiante (300 K). Les courbes continues ont été obtenues à partir de l'Eq. 2.28 en utilisant les paramètres du tableau 4.1.	82

- 4.4 Variation de l'énergie des modes confinés LO_1 en fonction de l'épaisseur de la couche d'InAs, (courbe continue) : fréquences calculées à partir de l'Eq. 2.17 pour $\delta = 0.44$, (ligne discontinue) : fréquences calculées à partir de l'Eq. 2.17 pour $\delta = 1$, (carrés) : données expérimentales 88
- 4.5 Schéma montrant le déplacement des atomes à l'intérieur du puits et à l'interfacepuits/barrière pour $\delta = 1$. Selon le modèle standard, l'atome d'Indium situé à la limite du puits vibre au même titre que ses homologues à l'intérieur du puits et la vibration s'annule sur le premier plan d'atomes de Phosphore, c'est-à-dire, à une distance de $a/4$ ($a =$ paramètre de maille $= 2$ MC) au delà la limite du puits. La pénétration totale de l'onde dans la barrière sur les deux côtés est donc égale à 1 MC. 89
- 4.6 Figure schématisant l'amplitude et le sens du mouvement des atomes dans le puits et la barrière pour le mode LO_1 tels que le prévoit le calcul *ab initio*. En haut de la figure, la courbe en ligne continue, représente le déplacement des atomes As et P, en ligne discontinue celui de l'atome In. Les flèches en bas de la figure indique le sens du mouvement. 90
- 4.7 Variation de l'énergie des modes confinés LO_1 observées dans les échantillons étudiés en fonction de l'épaisseur du puits. (carrés) : données expérimentales, (points) : fréquences calculées par *ab initio*, (ligne discontinue) interpolation. 92
- 5.1 Spectres de PL obtenus à basse température sur des échantillons de PQs InAs/InP. Dans la figure 1.1.a, tirée de la Ref [50], l'émission située à 1.28 eV est assignée à une épaisseur de puits égale à 1 MC, par contre, dans la figure 1.1.b (Ref [54]), un PQ de même épaisseur (1 MC) est supposé émettre à 1.35 eV. 98

5.2	Spectres de PL obtenus à basse température (6 K) sur des PQs InAs/InP. Les nombres à gauche désignent les épaisseurs de la couche d'InAs mesurées par HR-XRD.	100
5.3	Spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 pris à 6 K. Les nombres à gauche désignent les épaisseurs de la couche d'InAs mesurées par HR-XRD. Les courbes discontinues représentent les différentes lignes d'émissions obtenues en modélisant le spectre de l'échantillon 206 (montré à titre d'exemple) par des gaussiennes, les paramètres de modélisation sont contenus dans le tableau 5.2.	102
5.4	Spectres de PL et de PLE des trois échantillons constituant les PQs les plus minces de toute la série étudiée. Les énergies de détection de la PLE correspondent aux maximums de la PL.	106
5.5	Comparaison entre les énergies des pics observées dans les spectres de PL et de PLE, à $T = 6$ K, des échantillons étudiés et celles calculées par les deux modèles EFA et TB. Pour les échantillons 199 et 210, les valeurs représentées dans la figure correspondent aux résonances hh_1 mesurées par PLE. (bleu) : valeurs calculées par le modèle TB pour un PQ InAs/InP carré et un $VBO = 0.5$ eV, (cyan, vert et rouge) : valeurs calculées par le modèle EFA pour un PQ carré InAs/InP et un $VBO = 0.2$ eV, 0.4 eV et 0.8 eV respectivement.	109
5.6	Différence (Splitting) entre les résonances trous lourds hh_1 et trous légers lh_1 . (Cercles pleins) : valeurs observées dans les spectres de PLE des échantillons 199, 200, 204, 205 et 210, (Lignes continues) : valeurs calculées par le modèle TB.	110

5.7	Variation de l'énergie de la PL d'un puits dans un PQ InAs/InP en fonction de l'épaisseur du puits. Dans la figure 5.7.a tirée de la Ref [50], la diminution d'une MC des épaisseurs assignées aux énergies mesurées pour 3, 4 et 5 MC peut enlever le désaccord observé par les auteurs entre les énergies mesurées et celles calculées par le modèle EFA pour un VBO de 0.48 eV. Dans la figure 5.7.b (Ref [55]) la diminution des épaisseurs assignées d'une MC peut réduire de manière significative la différence entre les transitions X_{hh} observées et le calcul EFA pour un VBO de 0.6 eV.	111
5.8	Comparaison entre les énergies des pics observées dans les spectres de PL et de PLE, à $T = 6$ K, des différents échantillons étudiés et celles calculées par les deux modèles EFA et TB. Pour les échantillons 199 et 210, les valeurs représentées dans la figure correspondent aux résonances hh_1 mesurées par PLE. (bleu) : valeurs calculées par le modèle EFA pour un PQ carré InAs _{0.88} P _{0.12} /InP et un VBO = 0.4 eV, (cyan et rouge) : valeurs calculées par le modèle EFA pour un PQ carré InAs/InP et un VBO = 0.2 eV et 0.8 eV respectivement.	114
5.9	Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 200.	117
5.10	Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 204.	118
5.11	Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 205. Les pics sont numérotés selon le classement du tableau 5.2 (p.103). . .	120
5.12	Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 206. Les pics sont numérotés selon le classement du tableau 5.2 (p.103). . .	121
5.13	Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 207. Les pics sont numérotés selon le classement du tableau 5.2 (p.103). . .	122

- 5.14 Variation en fonction de la température de l'énergie des pics observés dans les spectres de PL des échantillons 200 et 204. (cercles) : échantillon 200, (carrées) : échantillon 204, (ligne continue) : Gap d'InAs, selon la loi de Varshni [132], déplacé vers le haut pour s'ajuster aux valeurs expérimentales. 125
- 5.15 Variation en fonction de la température de l'énergie du deuxième et troisième pic (notés 2 et 3 dans la figure 5.11) et du troisième et quatrième pic (notés 3 et 4 dans la figure 5.12) observés dans les spectres des échantillons 205 et 206 respectivement. (cercles) : échantillon 205, (carrées) : échantillon 206, (Ligne continue) : Gap d'InAs déplacé vers le haut pour s'ajuster aux valeurs expérimentales. 126
- 5.16 Spectres de PL des échantillons 205 et 206 pris à la température $T = 300$ K. Pour mieux visualiser l'émission de la couche de mouillage on a représenté, en insert, un agrandissement de la zone encadrée dans le spectre de l'échantillon 206 où se situe cette émission. 128
- 5.17 Variation avec la température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics et des bandes d'émissions observées dans les spectres de PL des échantillons 200, 204, 206 et 207. 130
- 5.18 Variation en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic situé à 1.12 eV dans le spectre de PL de l'échantillon 205 (noté 2 dans la figure 5.11) ainsi que le pic situé à 0.98 eV dans les spectres de PL des échantillons 206 et 207 (noté 3 dans les figures 5.12 et 5.13), pour des fins de comparaison, nous avons aussi représenté celle des deux pics de PL des échantillons 200 et 204 132
- 5.19 Variation avec la température de l'intensité intégrée émise dans les spectres de PL des échantillons 200 et 204 mesurée en (%) par rapport à sa valeur à $T = 5$ K. La ligne discontinue correspond à 0 % d'intensité. 134

5.20	Variation avec la température de l'intensité intégrée émise dans les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 mesurée en (%) par rapport à sa valeur à $T = 5$ K. La ligne discontinue correspond à 0 % d'intensité.	135
5.21	Graphes d'Arrhenius représentant la variation de $\log(I_{PL}/I_o)$ en fonction de l'inverse de la température des cinq échantillons étudiés. Pour la clarté, l'intensité a été normalisée par sa valeur à 5 K et les graphes ont été translatés vers le haut.	137
5.22	Variation du spectre de PL de l'échantillon 200 en fonction de la densité d'excitation. Les spectres ont été normalisés par rapport à leurs maximums et décalés vert le haut pour mieux les visualiser. . .	142
5.23	Variation du spectre de PL de l'échantillon 205 en fonction de la densité d'excitation.	144
5.24	Variation du spectre de PL de l'échantillon 206 en fonction de la densité d'excitation.	145
5.25	Variation du spectre de PL de l'échantillon 207 en fonction de la densité d'excitation.	146
5.26	Variation de l'intensité intégrée de la PL des échantillons étudiés en fonction de la densité d'excitation. (a) : échantillon 200; (b) : échantillons 205, 206 et 207.	148
5.27	Variation de l'intensité intégrée relative (en % de l'intensité totale émise) des cinq pics observés dans le spectre de PL de l'échantillon 205 en fonction de la densité d'excitation.	149
5.28	Spectres de PL pris à basse température (4 K) sur des BQs auto assemblés d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ de diamètre moyen égale à 36.5 nm, d'après [25]. Dans la figure on voit l'apparition d'états excités au fur et à mesure que la densité d'excitation augmente, phénomène qu'on ne voit pas dans notre cas.	150

- 5.29 Représentation en coordonnées polaires de la variation de l'intensité intégrée de la PL en fonction de l'angle de polarisation pour les trois échantillons étudiés, (a) : échantillon 200, (b) : échantillon 206, (c) : échantillon 207. L'intensité a été normalisée par rapport à celle émise dans la direction $[110]$ prise comme origine des angles. 155
- 5.30 Spectres de PL des échantillons 200, 206 et 207 pris à basse température (6 K) dans les deux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ 156
- 5.31 Variation du degré de polarisation P (Eq. 5.4.) mesuré dans les spectres de PL des échantillons 200, 206 et 207 en fonction de l'angle d'orientation θ 157

INTRODUCTION

Les structures semi-conductrices à dimensionnalité réduite tels que les puits quantiques (PQs), fils quantiques (FQs) et points quantiques (BQs) constituent des systèmes très intéressants pour l'étude fondamentale des phénomènes physiques à l'échelle quantique et offrent une multitude de possibilités d'applications, notamment dans le domaine de l'optoélectronique [1]. De tels systèmes, particulièrement basés sur les matériaux InAs et InP, possèdent un grand potentiel d'applications dans le domaine des composants optoélectroniques destinés aux grandes longueurs d'onde ($\lambda = 1.3 - 1.6 \mu\text{m}$) [2, 3]. Par exemple, les BQs d'InAs déposés sur un substrat d'InP sont des candidats potentiels pour l'obtention d'émissions optiques autour de la longueur d'onde $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ très convoitée dans la télécommunication par fibres optiques [4, 5].

Le développement incessant des techniques de croissance des couches minces rend aujourd'hui possible la fabrication de PQs ultra-minces, c'est-à-dire, avec une épaisseur de puits aussi petite qu'une monocouche (quelques Angströms). À cette échelle, le puits se confond pratiquement avec l'interface qui va jouer de plus en plus un rôle très important dans la détermination des propriétés optiques et électroniques de l'hétérostructure.

Dans le système InAs/InP, lorsque l'épaisseur du puits dépasse une certaine valeur critique, il y a une série de pics qui apparaît dans le spectre de la photoluminescence (PL) dont les positions ne varient pratiquement pas d'un échantillon à un autre et d'une étude à une autre quelle que soit la technique de croissance utilisée. Ces pics sont associés à une fluctuation (par saut d'une monocouche) dans l'épaisseur de la couche d'InAs suite à la transition 2D/3D qui survient dans son mode de croissance quand l'épaisseur critique est dépassée. Cette transition engendre la formation d'une variété de nanostructures allant de terrasses ou îlots à des BQs ou des formes intermédiaires comme les bâtonnets et les FQs. L'apparition de telle ou telle structure dépend des conditions de croissance utilisées, comme la température,

flux des gaz, la morphologie de surface du substrat et le temps d'arrêt avant le dépôt de la couche d'encapsulation.

L'identification des pics observés dans les spectres de PL de PQs InAs/InP a fait l'objet de plusieurs études et reste encore un sujet controversé. Ceci vient du fait qu'on ne connaît pas avec précision les deux paramètres pertinents dont dépend l'énergie d'émission d'un PQ, soit la discontinuité des bandes (conduction et valence) et l'épaisseur du puits, c'est-à-dire, la hauteur et la largeur du puits. En effet, dans la littérature la valeur du VBO (Valence Band Offset) peut varier entre 0.25 eV et 0.6 eV, ce qui est énorme, vue la grande influence de ce paramètre sur l'énergie d'émission. D'autre part, l'épaisseur de puits ultra-minces déterminée par rayons X (High-Resolution X-Ray Diffraction ou HR-XRD) est moins précise. En particulier, quand plusieurs épaisseurs sont simultanément présentes dans l'échantillon, la HR-XRD ne peut pas les estimer individuellement.

L'objectif de cette thèse est l'étude de la variation des propriétés optiques de PQs InAs/InP ultra-minces dans la plage d'épaisseurs incluant la transition 2D/3D en combinant, pour la première fois, les deux techniques d'analyse optique que sont la diffusion Raman et la PL en régime continu et en excitation. Le but est d'identifier la nature des transitions optiques observées dans les spectres de PL et de diffusion Raman et d'étudier leur évolution en fonction de l'épaisseur de la couche d'InAs, la température et la densité d'excitation. La comparaison des résultats obtenus par ces mesures avec les calculs par des modèles théoriques va nous permettre de raffiner cette identification, notamment l'assignation énergie d'émission-épaisseur de la couche dans les spectres de PL, et de mettre en évidence certaines propriétés particulières des modes vibrationnels de phonons confinés.

À cause du désaccord de maille entre les deux matériaux InAs et InP, la couche d'InAs formant le puits est soumise à une contrainte compressive de l'ordre de 3.2 %. En premier lieu, nous nous sommes donc intéressés à l'effet du confinement et de la contrainte sur les spectres des phonons optiques dans la couche d'InAs. Pour cela, nous avons effectué à température ambiante mais sous atmosphère d'hélium, une

série de mesures de diffusion Raman dans la configuration dite de rétrodiffusion sur un ensemble d'échantillons constitués de PQs d'InAs/InP dont l'épaisseur nominale du puits varie entre 1 et 4 MC. Nous avons, ensuite, comparé nos mesures avec les résultats d'un modèle standard de phonons confinés et avec ceux obtenus par calcul direct en utilisant la méthode *ab initio*.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet des paramètres importants qui déterminent l'énergie d'émission et l'allure des spectres de PL comme l'épaisseur du puits, la discontinuité des bandes d'énergie (Band Offset) et la morphologie de l'interface. Cette étude a montré que la structure de l'interface a une grande influence sur la forme et la position du pic de la PL quand l'épaisseur du puits est faible (≤ 3 MC). Dans ce cas, l'énergie d'émission de la PL ne correspond pas nécessairement à un nombre entier de MC, mais tend à varier d'une manière continue. Ceci est d'une grande importance pratique puisqu'il y a toujours des efforts persistants d'employer l'énergie d'émission de la PL d'un PQs comme un indicateur précis de l'épaisseur de la couche du puits. En combinant deux techniques de mesures optiques comme la PL, très sensible aux fluctuations locales du potentiel de confinement (dus, par exemple, à la présence d'impuretés, défauts de stochiométrie ou à la rugosité de l'interface), avec la diffusion Raman dont le mécanisme est différent et ne comporte pas de phénomène de diffusion et de relaxation des porteurs, on a pu obtenir des informations précises et complémentaires sur l'épaisseur et la morphologie de l'interface dans les hétérostructures étudiées.

Le contenu de cette thèse est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre contient des définitions et concepts théoriques importants de base reliés à la physique fondamentale régissant le comportement des porteurs (électrons et trous) dans les structures quantiques. Nous terminerons ce chapitre par une section consacrée au système InAs/InP dans laquelle on va faire un bref survol des connaissances actuelles sur ce système. Dans le deuxième chapitre on va passer en revue les principales propriétés physiques des semi-conducteurs, en général, et des structures quantiques en particulier, comme les transitions optiques et les

effets excitoniques. Une bonne partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés vibratoires (phonons) dans les PQs simples et les SRs, tels que le confinement des phonons optiques et le repliement des phonons acoustiques.

Le principe des techniques expérimentales et les montages utilisés dans la caractérisation optique des échantillons étudiés seront décrits en détail dans le troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons les résultats de l'étude par diffusion Raman qui constituent l'une des parties principales de ce travail. Dans un premier temps, nous comparons, pour la première fois, les résultats de mesures Raman sur les fréquences de phonons confinés avec ceux obtenus par calcul *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans un deuxième temps, nous comparons aussi les fréquences mesurées avec les prédictions du modèle standard de phonons confinés ensuite nous essayerons de faire la connection entre les deux méthodes de calcul.

Dans le dernier chapitre, qui contient la deuxième grande partie de cette thèse, nous présenterons et analyserons les résultats de l'étude optique par PL et PLE. Nous comparerons les valeurs expérimentales de l'énergie de l'émission PL et des résonances trous lourds (hh) et trous légers (lh) présentes dans les spectres de PLE avec les valeurs calculées en utilisant deux modèles théoriques. Le premier est basé sur l'approximation de la fonction enveloppe (EFA) et le deuxième utilise une technique plus sophistiquée des liaisons fortes (Tight Binding ou TB). L'étude de l'évolution de la PL en fonction de la température va nous permettre de montrer l'effet déterminant de la structure et de la morphologie de l'interface sur les mécanismes de diffusion et de relaxation des porteurs et, par conséquent, sur le comportement de la PL avec la température.

Finalement, l'étude de la variation de la PL en fonction de la densité d'excitation et en polarisation va être déterminante dans l'identification des structures quantiques responsables du changement qui survient simultanément dans les spectres Raman et de PL quand l'épaisseur du puits est grande.

CHAPITRE 1

CONCEPTS THÉORIQUES ET BRÈVE REVUE SUR LE SYSTÈME InAs/InP

1.1 Puits quantiques

1.1.1 Définition

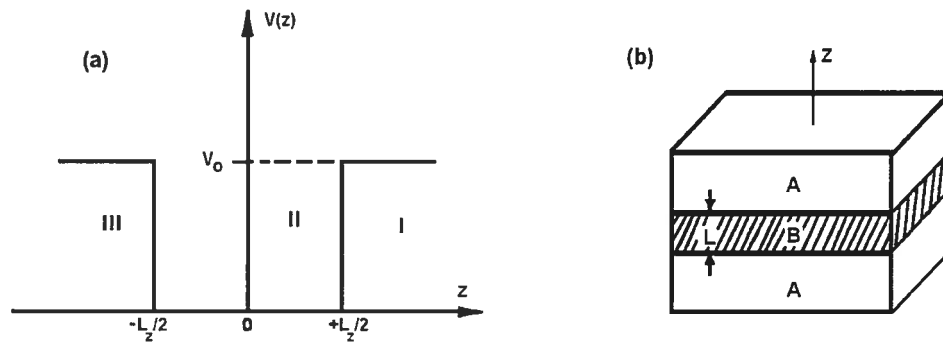


FIG. 1.1: (a) : PQ carré de largeur L_z et de hauteur V_0 ; (b) : Couche d'un matériau semi-conducteur A possédant un gap inférieur à celui du matériau semi-conducteur B.

Un puits quantique (PQ) est obtenu en faisant croître une couche d'un matériau semi-conducteur A entre deux couches d'un autre matériau semi-conducteur B. Ce dernier a un gap d'énergie supérieur à celui du matériau A (fig. 1.1.a). La discontinuité entre les bandes d'énergie dans les deux matériaux crée une barrière de potentiel qui confine les porteurs (électron et trou) dans le puits quantique.

Selon la nature de la discontinuité de bandes interdites à l'interface puits-barrière, on distingue trois types de puits quantiques : 1) puits quantique de type-I où électrons et trous sont confinés dans le même matériau constituant le puits. L'énergie du photon émis dépend des énergies de confinement des porteurs et du gap du matériau puits ; 2) puits quantiques de type-II où les électrons et les trous sont confiés séparément dans les deux matériaux puits et barrière respectivement. Dans ce cas, l'énergie du photon dépend des énergies de confinement des porteurs mais aussi des

gaps des deux matériaux formant l'hétérostructure; 3) enfin, dans les puits quantiques dit de type-III (ex : système GaSb/InAs) qui est un cas particulier du type-II, le bas de la bande de conduction est situé en dessous du haut de la bande de valence. Dans cette configuration, dite aussi semi-métallique, l'énergie du photon émis n'est fonction que des énergies de confinement des électrons et des trous, c'est-à-dire, de l'épaisseur des couches puits et barrière.

1.1.2 Fonctions d'ondes et niveaux d'énergie

La figure 1.1.b schématise un PQ carré de profondeur finie V_0 et de largeur L_z . Le potentiel $V(z)$ est défini par la relation :

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{si } |z| < L_z/2 \\ V_0 & \text{si } |z| > L_z/2 \end{cases} \quad (1.1)$$

L'équation de Schrödinger en l'absence d'une interaction électron-trou s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (1.2)$$

où m est la masse effective de la particule (électron ou trou), E et ψ sont, respectivement, la valeur propre de l'énergie et la fonction d'onde de la particule.

Le potentiel V est supposé être fonction de la coordonnée z seulement, dans ce cas, la fonction d'onde peut être séparée en deux fonctions, la première $\Phi(x, y)$ décrit le mouvement de la particule dans le plan xy du PQ et la deuxième $\zeta(z)$ fonction uniquement de la variable z pour le mouvement dans la direction z , soit :

$$\Psi(x, y, z) = \Phi(x, y) \cdot \zeta(z) \quad (1.3)$$

L'énergie de la particule est la somme de deux termes et s'écrit :

$$E = E_z^n + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m} \quad (1.4)$$

Le premier terme E_z^n est l'énergie de la particule dans la direction z et le

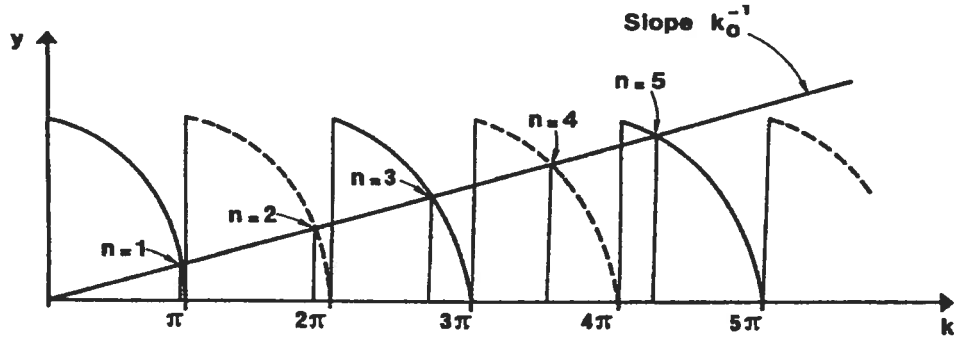


FIG. 1.2: Solutions graphiques des équations 1.9 et 1.10. Les solutions paires et impaires correspondent à l'intersection de la droite de pente $k_0^{-1} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mV_0}}$ avec les fonctions tangente (ligne continue) et cotangente (ligne discontinue) respectivement.

deuxième désigne son énergie cinétique dans le plan xy . La résolution de l'équation de Schrödinger 1.2, donne pour $\zeta(z)$ les solutions suivantes :

a/ États avec n pairs :

$$\zeta(z) = \begin{cases} B \cos(k_z z) & \text{si } |z| < L_z/2 \\ C \exp(\pm \kappa z) & \text{si } |z| > L_z/2 \end{cases} \quad (1.5)$$

b/ États avec n impairs :

$$\zeta(z) = \begin{cases} A \sin(k_z z) & \text{si } |z| < L_z/2 \\ \pm C \exp(\pm \kappa z) & \text{si } |z| > L_z/2 \end{cases} \quad (1.6)$$

avec :

$$\kappa^2 = \frac{2m_b^*}{\hbar^2} (V_0 - E_z^n) \quad (1.7)$$

et

$$k_z^2 = \frac{2m_w^*}{\hbar^2} E_z^n \quad (1.8)$$

m_w^* et m_b^* étant les masses effectives de la particule dans le puits et la barrière respectivement.

L'énergie est solution des équations séculaires suivantes :

$$\tan \left[\sqrt{\frac{m_w^* E_z^n}{2\hbar^2}} L_z \right] = \sqrt{\frac{V_0 - E_z^n}{E_z^n}} \quad \text{si } n \text{ est pair} \quad (1.9)$$

$$\cot \left[\sqrt{\frac{m_w^* E_z^n}{2\hbar^2}} L_z \right] = -\sqrt{\frac{V_0 - E_z^n}{E_z^n}} \quad \text{si } n \text{ est impair} \quad (1.10)$$

Il n'y a pas de solution analytique pour les équations 1.9 et 1.10, leur résolution graphique (fig. 1.2) ou numérique donne les valeurs propres de l'énergie E_z^n .

Dans le cas particulier d'un puits infini $V_0 \approx \infty$, la solution analytique existe et l'énergie, dans ce cas, est donnée par :

$$E_z^n = \frac{\hbar^2}{2m_w^*} \left[\frac{n\pi}{L_z} \right]^2 \quad (1.11)$$

Le nombre d'états à l'intérieur d'un puits fini est égal à :

$$1 + \text{Int} \left[\left(\frac{2m_w^* V_0 L_z^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{1/2} \right] \quad (1.12)$$

où $\text{Int}(x)$ est la partie entière de x .

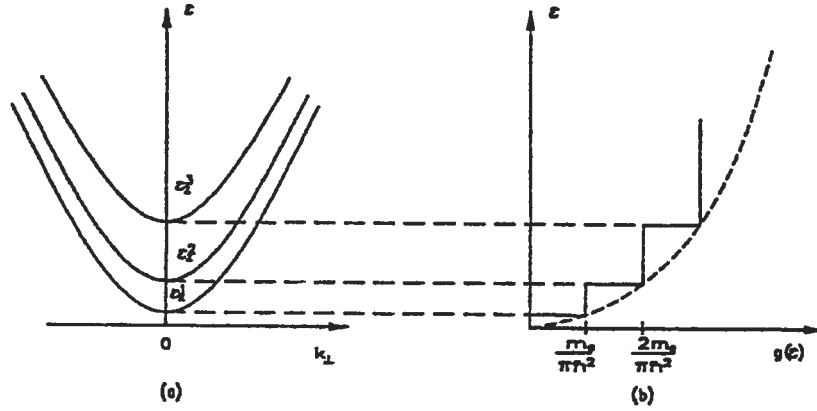


FIG. 1.3: (a) : Mini-bandes d'énergie créées par le confinement à deux dimensions ; (b) : Densité d'états à deux dimensions (-) et à trois dimensions (- -).

1.1.3 Densité d'états

La densité d'état à deux dimensions $g^{2D}(E)$ est définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie et par unité de surface du plan de la couche. Pour un puits infini, dans l'approximation des bandes paraboliques, la courbe de dispersion $E(k)$, consiste en une série de paraboles (fig. 1.3.a) séparées par la quantité :

$$E_z^n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL_z^2} \quad \text{avec } n = \text{entier} \neq 0 \quad (1.13)$$

Chaque parabole donne lieu à une densité d'état constante égale à :

$$\frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (1.14)$$

La densité d'état totale dans le puits est donnée par :

$$g^{2D}(E) = 2 \sum_{n, k_x, k_y} \delta \left[E - E_z^n - \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m} \right] \quad (1.15)$$

où sous forme compacte en utilisant la fonction escalier $\Theta(E)$:

$$g^{2D}(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sum_n \Theta(E - E_z^n) \quad (1.16)$$

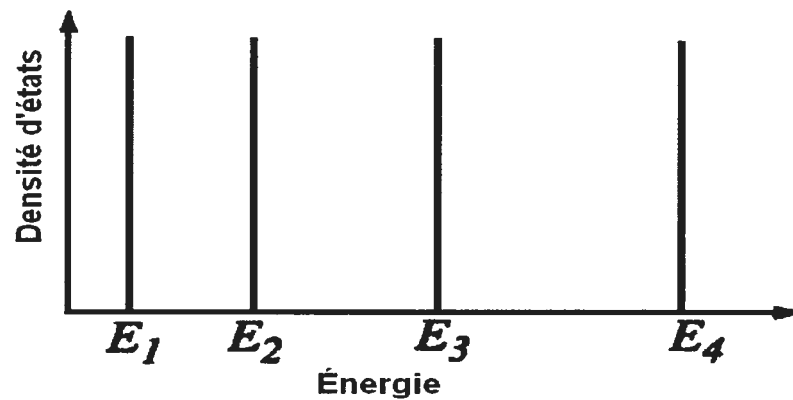


FIG. 1.4: La densité d'état à zéro dimension.

1.2 Point quantique

Une structure semi-conductrice de dimensions quasi nulles est appelée BQ lorsqu'elle confine les porteurs dans les trois dimensions de l'espace. La taille d'un BQ est comparable aux longueurs de cohérence des fonctions d'ondes électroniques (quelques nm).

1.2.1 Densité d'états

Pour un BQ la densité d'état peut être obtenue en notant que le mouvement de la particule est quantifié dans les trois directions de l'espace X, Y, Z. Si on désigne par n_x, n_y, n_z les nombres quantiques caractérisant la quantification de l'énergie dans les trois directions correspondantes, la densité d'états s'écrit :

$$g^{0D}(E) = 2 \sum_n \delta[(E - E_n)^2] \quad (1.17)$$

avec $n = n_x, n_y$ et n_z .

L'équation (1.17) montre que la densité d'état à zéro dimension, consiste en une série de pics correspondant aux différents niveaux énergétiques quantifiés (fig. 1.4).

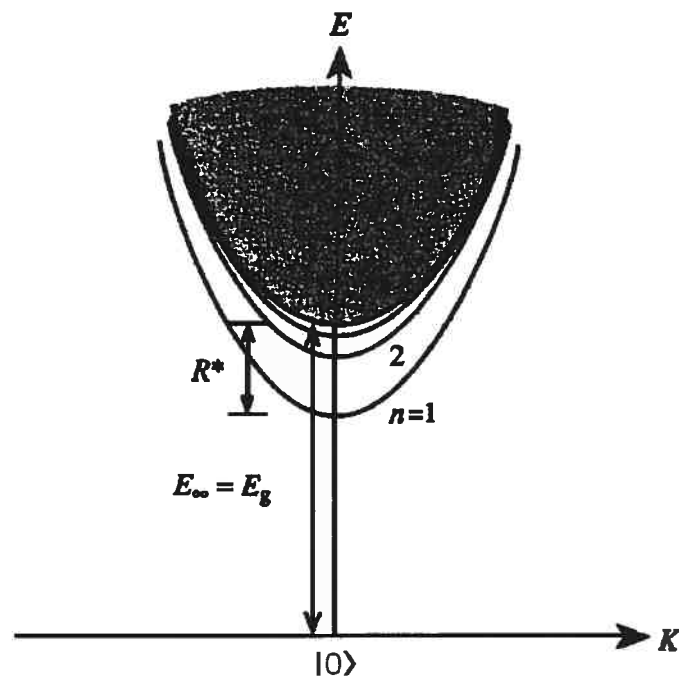


FIG. 1.5: Les états d'énergie de l'exciton de Wannier.

1.2.2 Excitons

1.2.2.1 Définition

On appelle exciton une particule formée par un électron et un trou liés entre eux par une interaction coulombienne. Le mouvement des deux particules est corrélé par cette interaction et le couple peut se déplacer comme une seule entité à travers le cristal. Quand cette interaction est forte, comme dans les cristaux ioniques, l'exciton est appelé exciton de Frenkel. Par contre dans la plupart des semi-conducteurs l'interaction coulombienne est faible et l'exciton est connu sous le nom d'exciton de Wannier. L'exciton peut se déplacer librement dans le cristal ou interagir avec les impuretés et les défauts du réseau qui peuvent le capturer, on parle dans ce cas d'exciton lié. Cette particule est responsable de l'apparition de pics d'absorption très intenses dans la bande interdite des matériaux semi-conducteurs.

1.2.2.2 Exciton dans un puits quantique

L'Hamiltonien total décrivant une paire électron-trou (exciton) dans un PQ est donné par :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 + V_{conf} + V_{coul} \quad (1.18)$$

où $V_{conf} = \Delta E_c - \Delta E_v$ est le potentiel de confinement et ΔE_c , ΔE_v sont respectivement les discontinuités de la bande de conduction et de valence. V_{coul} est le potentiel Coulombien et égale à :

$$V_{coul} = -\frac{e^2}{\epsilon_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (1.19)$$

avec ϵ_0 la constante diélectrique du milieu.

La fonction d'onde de l'exciton dans un PQ infini peut être séparée en deux composantes :

$$\Psi(r) = \Phi_n^{xy}(x, y)\zeta_{ei}(z_e)\zeta_{hj}(z_h) \quad (1.20)$$

avec :

$$\Phi_n^{xy}(x, y) = u_{c0}u_{v0}\phi_n^{xy}(x, y)e^{iK_c^{xy}R_{xy}} \quad (1.21)$$

et u_{c0} et u_{v0} sont les fonctions de Bloch et ϕ_n^{xy} la fonction enveloppe de l'exciton dans le plan xy . R , représente le centre de masse de l'exciton et donné par :

$$R = \frac{m_e x_e + m_h x_h}{m_e + m_h} \quad (1.22)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le plan du mouvement (X , Y) donne, dans ce cas, une série de pics excitoniques situés à :

$$E_n^{2d} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_r L_z^2} - \frac{E_B}{(m - 1/2)^2} \quad (1.23)$$

avec n et m des entiers et :

$$E_B = \frac{e^4 m_r}{2\epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (1.24)$$

est l'énergie de liaison de l'exciton libre dans le matériau volumique et m_r sa masse réduite définie par :

$$1/m_r = 1/m_e + 1/m_h \quad (1.25)$$

Dans l'équation 1.23 le deuxième terme représente l'énergie de confinement de l'exciton, et le troisième terme qui résulte de l'interaction coulombienne est l'énergie de liaison de l'exciton à deux dimensions. Chaque mini-bande n possède sa propre série de niveaux excitoniques m . Pour $n = 1$, le troisième terme dans l'équation (1.23) donne :

$$E_B^{2d} = 4E_B = 4E_B^{3d} \quad (1.26)$$

Donc, à deux dimensions, quand le potentiel de confinement est infini l'énergie de liaison de l'exciton est quatre fois supérieure à celle à trois dimensions.

Le rayon de Bohr à deux dimensions est donné par :

$$a_B^{2d} = a_B^{3d}(n - 1/2) \quad (1.27)$$

Ainsi à deux dimensions le rayon de Bohr est égal à la moitié de sa valeur à trois dimensions :

$$a_B^{2d} = (a_B^{3d})/2 \quad (1.28)$$

1.3 L'approximation de la fonction enveloppe (EFA)

Les hétérostructures comme les super réseaux sont constituées généralement par le dépôt pseudomorphique alternée de deux couches de matériaux semi-conducteurs de différents gap et de structures électroniques similaires. L'existence d'un interface plus ou moins abrupte entre les deux matériaux a pour effet de créer des discontinuités entre les bandes de conduction et de valence qui sont équivalente à un potentiel externe à une dimension $V(z)$ qui vient s'ajouter au potentiel périodique du cristal volumique $V_c(r)$. Ainsi dans l'hétérostructure l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) + V(z) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (1.29)$$

où m_0 est la masse de l'électron libre et E l'énergie de l'état $\Psi(\mathbf{r})$. En tenant compte du fait que le potentiel $V(z)$ est à une dimension et par conséquent n'influe pas sur le mouvement de la particule dans le plan de la structure xy , on peut écrire la fonction d'onde dans les deux matériaux sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n u_n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} F_n(z), \quad (1.30)$$

où \mathbf{k}_{\parallel} est le vecteur d'onde dans le plan xy , $u_n(\mathbf{r})$ la partie périodique de la fonction d'onde et $F_n(z)$ est connue comme la fonction enveloppe pour la bande n . Dans l'approximation de la fonction enveloppe on admet que les propriétés physiques, c'est-à-dire, le mouvement de la particule dans la direction de croissance (z) de l'hétérostructure est décrit par la fonction $F_n(z)$ qui varie lentement par rapport à l'échelle de la maille élémentaire et par conséquent on néglige toute variation du potentiel à l'échelle atomique [6]. Ce dernier point montre les limites de cette approximation qui survient quand l'épaisseur des couches est très mince. Dans ce cas le nombre d'atomes, en comparaison avec le matériau volumique, est assez faible pour qu'on puisse assimiler la somme des potentiels microscopiques individuels créés par les différents atomes à celui d'un cristal. Dans le formalisme de la fonction enveloppe, l'approximation centrale en termes mathématiques est de supposer que

les fonctions périodiques u_n dans les deux matériaux sont identiques :

$$u_n^A \simeq u_n^B \simeq u_0 \quad (1.31)$$

où u_0 est la composante périodique de la fonction d'onde au centre de la zone de Brillouin dans les deux matériaux volumique A et B. La condition (1.31) est généralement vérifiée, notamment pour les semi-conducteurs III-V [7] où les deux matériaux A et B constituant l'hétérostructure ont des structures atomiques très similaires. En substituant $\Psi(\mathbf{r})$ dans l'équation (1.29) et en appliquant la méthode $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ on obtient une série d'équations de Schrödinger pour la fonction enveloppe de la forme :

$$H\psi = E\psi \quad (1.32)$$

où ψ est vecteur colonne contenant les fonctions d'états atomiques constituant la base et H une matrice 8x8. La solution de l'équation (1.32) est compliquée dans le cas d'une hétérostructure par la réduction de sa symétrie par rapport au cristal volumique et il n'est pas possible de diagonaliser la matrice H et obtenir des expressions analytiques pour la dispersion. Le problème est généralement résolu numériquement. Pour une lecture détaillée sur le modèle de l'approximation de la fonction enveloppe, on peut consulter la référence [8]

1.4 Modèle de liaison forte (tight-binding)

Le modèle de liaison forte introduit par Slater et Koster [9] repose sur l'idée qu'étant donné que les fonctions d'ondes électroniques dans un solide sont le résultat d'un couplage entre les différentes fonctions d'onde atomiques (s, p, d, \dots) provenant des atomes proches voisins constituant le solide, on peut ainsi approximer la fonction d'onde dans le solide par une combinaison linéaire de ces orbitales atomiques. Cette approximation et, par le fait même, le modèle tight-binding convient plus pour le calcul de la bande de valence, vu que les électrons dans cette bande à l'inverse de la bande de conduction restent relativement liés à leurs atomes et par conséquent leurs états gardent un certain caractère atomiques. Dans cette technique de tight-

binding, les éléments de la matrice de l'hamiltonien qui déterminent l'interaction entre les états des orbitales atomiques sont introduits comme des paramètres libres et sont ensuite déterminés par ajustement de la bande calculée aux gaps et aux courbures des bandes d'énergie en certains points critiques de la première zone de Brillouin. L'avantage de l'approche tight-binding est qu'elle permet le calcul des bandes d'énergie en utilisant un petit nombre de paramètres reliés au couplage qui ont un sens physique simple comme représentant l'interaction entre les électrons des atomes voisins.

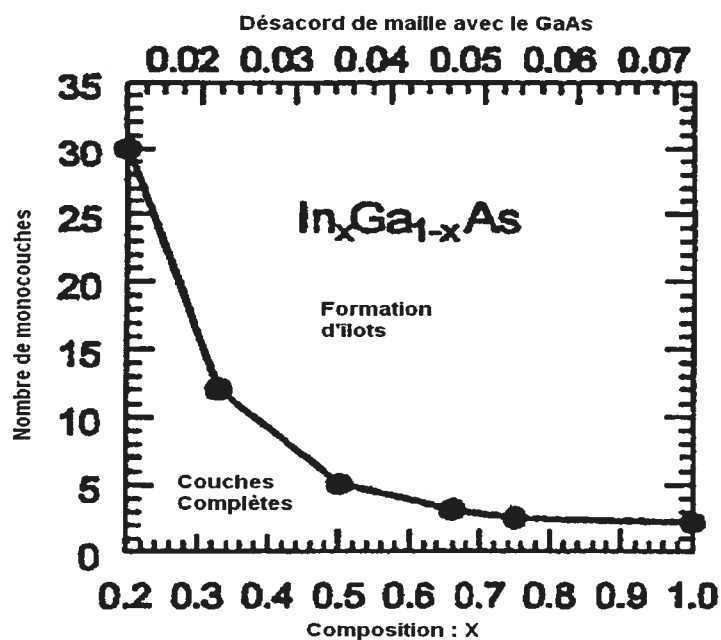


FIG. 1.6: Variation de l'épaisseur critique en fonction du désaccord de maille (composition x) dans le système $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. D'après [10].

1.5 Croissance d'hétérostructures

1.5.1 Épaisseur critique

Il est bien connu que lors d'une croissance épitaxiale, quand le désaccord de maille entre le substrat et la couche épitaxiale est faible ($\leq 2\%$), les premières couches déposées s'accommodent élastiquement au paramètre du substrat et le résultat est la formation d'une couche contrainte [10]. Cependant, quand l'épaisseur de la couche déposée augmente, l'énergie élastique due à la contrainte devient tellement grande qu'il va exister une épaisseur, critique (fig. 1.6), au-delà de laquelle l'équilibre élastique est rompu et il devient énergiquement favorable aux dislocations d'apparaître dans la couche. Le premier modèle théorique prédisant l'existence d'une épaisseur critique fut proposé par Van der Merwe [11]. L'idée, dans ce modèle, est de déterminer l'épaisseur critique à partir de l'équilibre entre la densité d'éner-

gie élastique contenue dans la couche épitaxiale et l'énergie interfaciale à l'interface couche/substrat. Ce modèle parvient à peine à prédire l'épaisseur critique observée dans l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ pour des concentrations x supérieures à 0.7, ailleurs, il donne une épaisseur critique deux fois plus faible que la valeur observée. Un autre modèle présenté par Matthews et coll. [12] suppose l'existence d'une dislocation vis traversant le substrat et la couche qui est en équilibre mécanique entre les forces internes et celles exercées par le désaccord de maille. L'épaisseur critique dans ce modèle est celle à partir de laquelle la dislocation glisse dans le plan de l'interface substrat/couche. Ce modèle surestime l'épaisseur critique quand la contrainte est grande mais, donne par contre aux faibles contraintes, des valeurs plus petites que celles observées.

People et Bean [13] ont repris l'idée du modèle de Van der Merwe mais l'épaisseur critique dans leur modèle est déterminée à partir de l'équilibre entre l'énergie élastique de la couche et celle nécessaire à la création d'une dislocation. Ce modèle donne de meilleurs résultats que celui de Van der Merwe pour les couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ ($0.2 < x < 0.75$) déposées à 700 - 750 °C. Malgré ce succès, ce modèle est incapable d'expliquer la variation de l'épaisseur critique avec les conditions de croissance, notamment son augmentation d'un rapport de 5 à 30 lorsque la température de croissance diminue [14]. L'influence des conditions de croissance sur l'épaisseur critique a amené Dodson et Tsao [15] à proposer un modèle qui tient compte de la cinétique de formation et d'évolution des dislocations, chose qui a été négligée dans les modèles purement thermodynamiques de Van Der Merwe et People et Bean. En général, dans le cas des couches contraintes d'alliages d' $\text{InGa}_{1-x}\text{As}$ déposées sur de l' InP , le modèle de Matthews et Blakeslee [16] prédit avec une bonne approximation l'épaisseur critique. Par contre pour le système InAs/InP l'épaisseur critique prédite va de 7 à 10 MC, ce qui est beaucoup plus grand que les valeurs observées qui varient selon les conditions de croissances entre 1.5 et 4 MC [17, 18, 19] pour des températures de croissance de 480 à 520 °C.

1.5.2 La croissance auto-organisée

Comme on l'a mentionné au paragraphe précédent, dans une croissance épitaxiale, quand le désaccord de maille entre le matériau substrat et la couche déposée est important, (7 % pour le système InAs/GaAs et 3.2 % pour le système InAs/InP.), l'accommodation élastique des deux réseaux est obtenue uniquement pour les premières couches déposées. Au-delà de l'épaisseur critique, qui est de l'ordre de 1.8 pour l'InAs/GaAs (fig. 1.6) et 2 à 4 MC pour l'InAs/InP, l'équilibre élastique est rompu et la couche relaxe soit plastiquement à travers la création de dislocations ou élastiquement selon que le désaccord de maille est faible (≤ 2 %) ou important, respectivement.

Quand la relaxation est élastique, on assiste à une formation spontanée d'un ensemble de petits îlots, avec des tailles et des formes plus ou moins homogènes. Cette transition de phase qui marque le passage de la croissance du mode bidimensionnel (couche par couche) au mode tridimensionnel (en volume) est connue sous le nom de la transition Stranski-Krastanov [20]. La forme et la taille des îlots dépendent généralement de plusieurs facteurs, tels que le désaccord de maille entre les deux réseaux, la structure et l'état de surface du substrat, la température et la vitesse de croissance de la couche déposée.

Récemment, Ramachandran et coll. [21] ont montré que lors de la croissance d'une couche d'InAs fortement contrainte sur le GaAs, des germes quasi-tridimensionnels (Q3D) apparaissent, disparaissent, et réapparaissent à nouveau avant que des îlots tridimensionnels (3D) ne puissent se former, anticipant ainsi la manifestation de la transition 2D/3D. Ces germes quasi-tridimensionnels constituent, d'après les auteurs, une étape intermédiaire dans la cinétique de croissance entre la formation des germes bidimensionnels (2D) et les îlots 3D. Les grands germes 2D formés sur une fine couche, appelée couche de mouillage (WL), constituent des réservoirs qui fournissent la matière nécessaire à la croissance des îlots (fig. 1.7). Quand le processus de germination est terminé, juste après que la transition de phase ait eu lieu, les îlots évoluent vers un état de quasi-équilibre dans lequel ils prennent une forme de

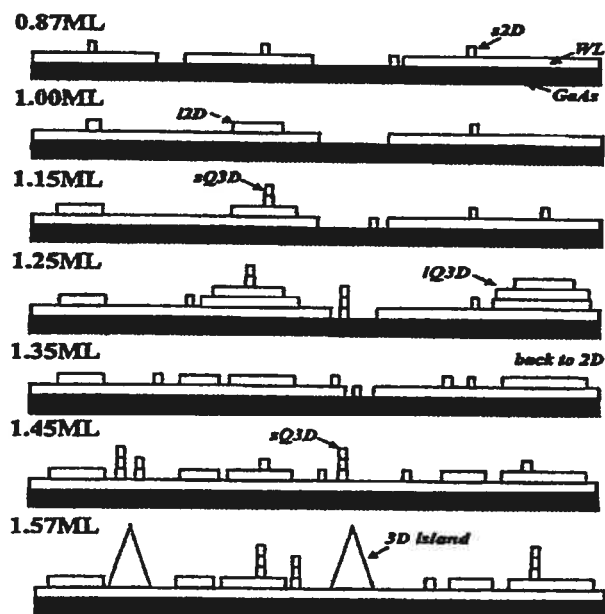


FIG. 1.7: Schéma montrant l'évolution de la morphologie de la surface en fonction de la quantité d'InAs déposée (de 0.87 à 1.57 ML) dans le système InAs/GaAs(001). D'après [21].

pyramides [22, 23, 24] ou de lentilles circulaires [25, 26]. L'étape finale consiste à enterrer l'ensemble des points sous une couche d'encapsulation.

Dans la littérature, on trouve une description détaillée de la croissance de plusieurs types de BQs auto assemblés. Raymond et coll. [25], ainsi que Fafard et coll. [26] rapportent la croissance de BQ's de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ sous forme de lentilles avec un diamètre de 36 nm et une hauteur de 4.4 nm (avec une fluctuation de taille de 5 à 10 %). Marzin [24], Grundmann [22] et Kristaedter [23] de leur coté obtiennent des BQs d'InAs/GaAs sous forme de pyramides à base carrée ayant un côté de 24 nm et une hauteur de 28 nm (avec une fluctuation de 15 %) séparé par une distance moyenne d'environ 55 nm.

Les BQs auto-assemblés obtenus par la croissance en mode Stranski-Krastanov sont de petite taille (un diamètre de 10 à 30 nm) et une densité surfacique d'environ $10^{10}/\text{cm}^2$. Ils ont des formes et des tailles homogènes (10 %), et une structure cris-

talline parfaite (exempte de défauts). Les transitions optiques provenant d'un seul filot sont extrêmement étroites (0.1 meV). L'ensemble émet généralement sur une bande large de l'ordre de 100 meV. Leur grand avantage réside dans la simplicité de la méthode de croissance qui ne nécessite pas des techniques de précision telles que le dépôt de micro-électrodes ou l'attaque à des endroits bien précis. De ce fait, on met beaucoup d'espoir dans leur future application aux domaines de l'électronique et de l'optoélectronique.

1.6 Une brève revue du système InAs/InP

L'étude du système InAs/InP s'est focalisé sur deux grands axes de recherche. Le premier consiste à étudier la dynamique de formation et d'évolution de la couche d'InAs en déterminant l'influence des différents facteurs cinétiques et thermodynamiques sur sa morphologie, et ce dans le but de définir dans quelles conditions telle ou telle structure est présente et d'établir les conditions de croissance optimales pour sa croissance. Dans la littérature il existe plusieurs travaux qui se sont concentrés sur l'étude de ce problème. À date, tous les résultats obtenus et leurs auteurs semblent s'accorder à dire que les principaux paramètres qui gouvernent la formation de structures nanométriques à la surface de la couche d'InAs, sont la température de croissance, le flux d'arsenic As_2 , le temps d'interruption de la croissance et la morphologie ou l'état de surface du substrat pré-croissance des premières couches d'InAs. Les outils maîtres dans ces études sont, sans doute, la microscopie à transmission électronique (Transmission Electron Microscopy ou TEM), la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) et la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction ou RHEED). Le deuxième grand axe est l'étude des propriétés physiques, notamment optiques, de ces structures qui est de loin la vraie force motrice motivant la recherche sur ce système vu ses grandes potentialités d'application assez prometteuses dans le domaine de l'optoélectronique. Depuis le début des années 90 jusqu'à ce jour, la littérature n'a cessé de s'enrichir par des travaux consacrés à l'étude des structures quantiques (PQs, PQRs et BQs) basées sur le système InAs/InP et il est rendu maintenant presque impossible de les résumer tous dans un ou plusieurs chapitres. Ainsi, dans cette section nous allons faire un bref survol sur l'essentiel de ce qui a été fait en terme de croissance. Ensuite nous citerons les résultats de quelques études sur la photoluminescence dans lesquelles leurs auteurs ont essayé d'expliquer et d'identifier les émissions présentes dans les spectres de PL en utilisant un modèle de calcul basé sur l'approximation de la fonction enveloppe (EFA).

1.6.1 Evolution de la forme des nanostructures sur InP(001)

Quand on fait la croissance épitaxiale de l'InAs sur l'InP, on observe généralement dans ce système une grande variété de formes nanométriques, allant de simples terrasses ou plateaux à des boîtes quantiques ou des formes intermédiaires comme les fils et les bâtonnets qui se développent à la surface d'une fine couche 2D (couche de mouillage). Malgré la diversité des résultats reportés dans la littérature il y a un consensus sur le fait que l'apparition de l'une ou de l'autre de ces structures est reproductible et dépend essentiellement des conditions de croissance comme la température, la pression, le flux des gaz et l'orientation et l'état de surface du substrat. Le changement dans la morphologie de la couche d'InAs n'est pas immédiat et nécessite un certain temps (t_s) pour s'établir durant lequel la croissance est interrompue et la surface de la couche est gardée sous flux d'arsenic à des température élevées (~ 500 °C).

L'étude de la dynamique d'évolution de la couche d'InAs sur l'InP a été étudiée pour la première fois de façon détaillée dès 1991 par Carlin [27], Houdré [28] et Rurdra [29]. Leur étude a montré qu'une couche d'InAs de nature 2D peut être obtenue et stabilisée uniquement quand la température de croissance et le flux d'arsenic As_2 sont faibles ou avec un dépôt rapide de la couche d'encapsulation d'InP. Une augmentation dans ces deux paramètres, flux d' As_2 et température de croissance, séparément ou simultanément provoque une apparition de structures nanométriques dont la taille et la forme géométrique va dépendre du temps d'arrêt t_s dans la croissance avant le dépôt de la couche d'encapsulation d'InP. Ces résultats ont depuis été reproduits par un grand nombre d'équipes travaillant sur le système InAs/InP et utilisant diverses techniques de croissance comme la MOCVD [30, 31, 32, 33] et la MBE (Molecular Beam Epitaxy) et ses variantes [34, 35, 36].

Poole et coll. [35] ont étudié l'évolution de la morphologie de la surface de la couche d'InAs déposée par CBE (Chemical Beam Epitaxy) sur l'InP en fonction du temps d'interruption dans la croissance t_s . Pour des temps courts de l'ordre de 0 s à 10 s la surface de la couche d'InAs est plane et contient des terrasses engendrées par

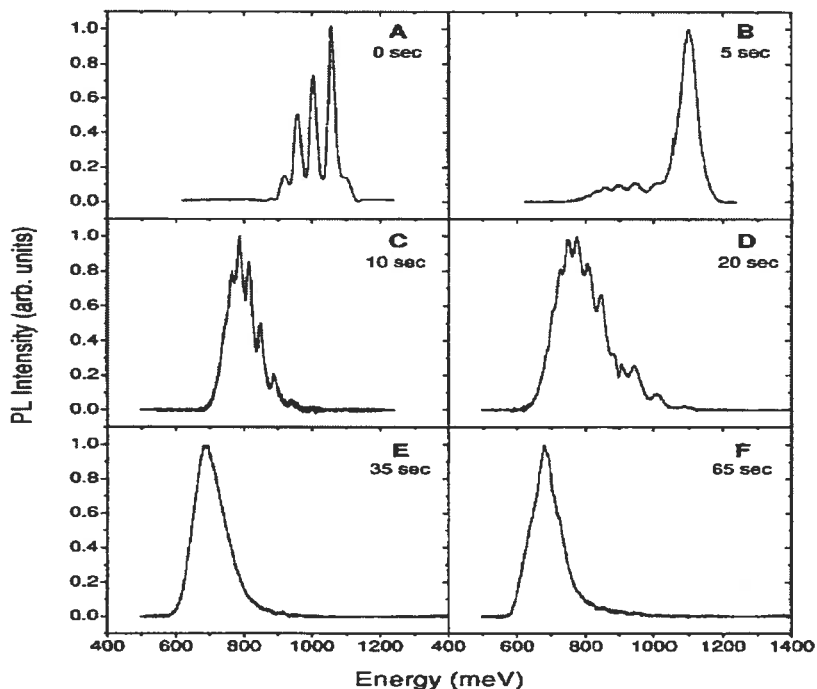


FIG. 1.8: Évolution du spectre de PL pris à basse température avec la forme des nanostructures qui se développent à la surface de la couche d'InAs dans le système InAs/InP. Les nombres en haut de la figure indiquent le temps d'arrêt dans la croissance. D'après [35].

une fluctuation d'épaisseur de 1 MC, le spectre de PL dans ce cas contient plusieurs pics (fig. 1.8.a et b) provenant de ces terrasses. Pour des temps plus longs ~ 20 s on observe une formation de structures allongés suivant la direction $[1-10]$ qui ne tardent pas à évoluer vers des BQs de forme carrée pour des temps d'arrêt encore plus longs ($20 \text{ s} < t_s < 35 \text{ s}$). Enfin pour des temps d'interruption de l'ordre de 65 s et plus, la forme des BQs s'uniformise, leur taille augmente et on commence à observer la formation de gros BQs suite au phénomène de coalescence. Parallèlement le spectre de PL a continué à évoluer d'un spectre multipics ver une large bande d'émission centrée autour de $1.55 \mu\text{m}$.

L'apparition de plusieurs pics dans les spectres de PL de PQs d'InAs/InP a été rapportée dans la littérature pour la première fois vers le début des années 90 par plusieurs groupes de recherche [27, 37, 18, 29]. Cette apparition accompagne généra-

lement le changement de mode de croissance 2D/3D qui survient lorsque l'épaisseur du puits est supérieure à une certaine épaisseur critique. Ces spectres multilignes sont reliés, selon les conditions de croissance, à la formation d'îlots [38, 39, 19, 40, 41] plus ou moins allongés (fils quantiques) dont l'épaisseur peut varier entre 3 et 9 MC ou à des îlots plus étendus formant des terrasses de différentes épaisseurs équivalentes à des PQs [42, 35, 43, 44].

L'allongement des îlots suivant la direction [1-10] qui est à l'origine de la formation de fils et de bâtonnets dans le système InAs/InP est relié par la majorité des auteurs à l'anisotropie de la diffusion en surface. Actuellement, on ne connaît pas avec certitude l'origine de cette anisotropie qui peut être due à la structure de la surface reconstruite ou à l'anisotropie de la contrainte qu'a subi la couche [45, 39].

Enfin, dans le domaine des applications laser, on a besoin d'un gain optique fort, ce qu'on ne peut obtenir avec un seul plan de BQs. Une solution à ce problème consiste à faire croître plusieurs plans de BQs empilés les uns sur les autres. Le défi avec cette technique est de pouvoir reproduire le même type de BQs (en taille et en forme) et obtenir un ensemble homogène. Cependant, en faisant l'empilement, on a constaté en observant par X-STM (cross-sectional Scanning Tunneling Microscopy) [46] et TEM [47, 48] qu'un certain ordre vertical des BQs s'installe quand l'épaisseur de l'espaceur (couche d'InP séparant les différents plans de BQs) est inférieure à 20 nm [49]. L'alignement vertical des BQs est attribué à la présence de sites de germination préférentielle induits par le champ de contrainte provenant des premiers BQs enterrés qui peut se transmettre d'un plan à un autre et se maintenir ainsi sur plusieurs plans. Enfin, notons que cette technique d'empilement de BQs pose certains problèmes notamment l'augmentation de la taille des BQs dans les plans supérieurs.

1.6.2 Photoluminescence (identification des émissions)

Schneider et coll. [50] ont été parmi les premiers à étudier la variation de l'énergie de l'émission PL provenant d'échantillons de PQs InAs/InP en fonction de l'épaisseur du puits. Les échantillons ont été préparés en utilisant la technique OMVPE avec une

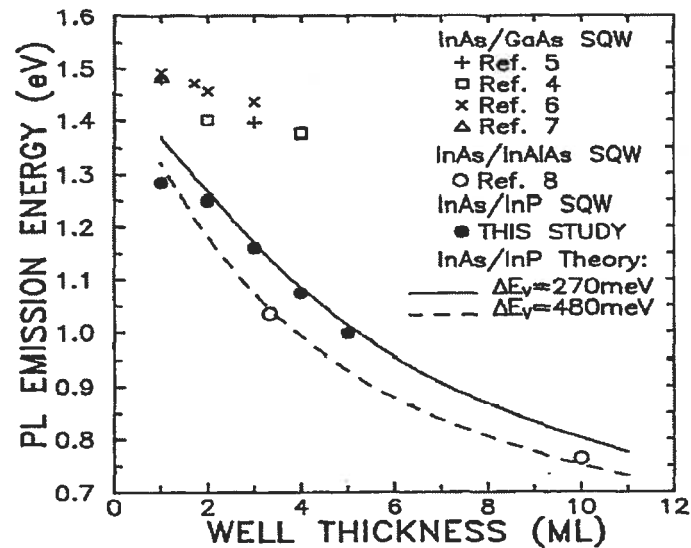


FIG. 1.9: Variation de l'énergie d'émission PL en fonction de l'épaisseur du puits pour différents systèmes incluant InAs/InP, InAs/GaAs et InAs/InAlAs. Les courbes correspondent aux énergies calculées en utilisant un valence-band offset (VBO) de 270 et 480 meV. D'après [50].

épaisseur nominale du puits variant de 1 à 4 MC. Les énergies mesurées, à l'exception de l'émission située à 1.30 eV (voir fig. 1.9) attribuée à une épaisseur de 1 MC, sont en très bon accord avec celles calculées en utilisant un modèle simple de puits carrés basé sur l'approximation de la fonction enveloppe pour un VBO (valence-band offset) de 270 meV. Les auteurs ont montré que la valeur de 480 meV du VBO déduite des mesures de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) effectuées par Bauer et Margaritondo [51] et qui a été utilisée dans plusieurs études expérimentales et théoriques sur le système de PQ InAs/InP [51, 52, 53] est inadéquate et sous-estime les énergies observées. Cependant, comme on va le voir dans le chapitre 5 cette valeur de 480 meV n'est pas aussi inadéquate que le pensent ces auteurs.

Par ailleurs, Leonelli et coll. [54] ont mesuré dans le système de PQs InAs/InP des énergies d'émission très proches de celles rapportées par Schneider et coll. [50] excepte l'énergie de 1.35 eV qu'ils ont assignée à une épaisseur de 1MC. En adoptant la même assignation pour les autres énergies et en utilisant un VBO similaire de 240

meV et le même modèle de calcul, ils ont pu obtenir un meilleur ajustement de leurs valeurs expérimentales et en même temps diminuer à 30 meV le désaccord observé pour 1 MC.

Pour ajuster les énergies des pics observés dans les spectres de PL de leurs échantillons aux prédictions du modèle EFA, Carlin et coll. [27] ont proposé un modèle simple combinant la rugosité à petite et à grande échelle. Ainsi, pour un échantillon donné, la rugosité à petite échelle est supposée la même sur toutes les terrasses et équivaut à une fraction δn de MC de sorte que les différentes lignes de PL seraient attribuées aux épaisseurs : $1+\delta n$, $2+\delta n$, $3+\delta n$, etc, au lieu des épaisseurs entières. L'ajustement du paramètre δn leur a permis, ainsi, de ramener les points rebelles sur la courbe prédite par les calculs EFA pour un VBO de 0.4 eV. D'autre part, Brasil et coll. [37] ont montré que ce modèle simple ne pouvait expliquer leur résultat dû au fait que la séparation énergétique entre les différents pics varie d'un échantillon à un autre contrairement à ce qui a été supposé dans le modèle de Carlin. Adoptant le même modèle, les auteurs ont utilisé pour ajuster leur données expérimentales un paramètre δn variable pour le même échantillon.

Grâce à des mesures d'absorption et de PLE polarisée effectuées sur des échantillons de PQs InAs/InP, Paki et coll. [55] ont pu identifier les résonances observées aux transitions X_{hh} et X_{lh} provenant de couches complètes d'InAs. Les auteurs ont montré que la position de ces pics de résonance dans les spectres d'absorption et de PLE est reproductible d'un échantillon à un autre et dépend uniquement du nombre de monocouches complètes que contient le puits, à l'inverse de la PL qui peut être influencée par les fluctuations d'épaisseur. En assignant les résonances observées à des épaisseurs de puits de 1 à 3 MC ils ont montré que le modèle standard de calcul de puits carrés basé sur l'approximation de la fonction enveloppe ne pouvait prédire l'énergie de ces résonances (fig 1.10). Ceci les a amené à conclure que les méthodes standard de calcul des niveaux d'énergie confinés, basées sur l'approximation de la fonction enveloppe, ne pouvaient plus s'appliquer dans le cas d'hétérostructures aussi minces.

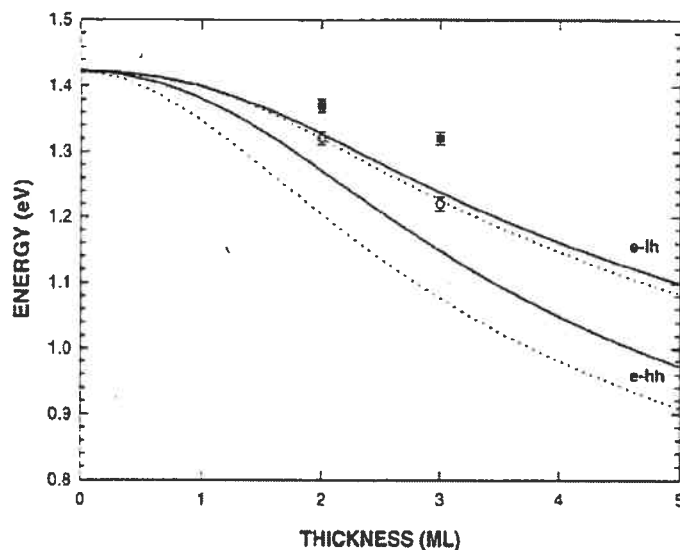


FIG. 1.10: Variation de l'énergie de transition en fonction de l'épaisseur du puits pour le système InAs/InP. Cercles : X_{hh} ; Carrés : X_{lh} . Les courbes correspondent au calcul EFA en utilisant un décalage de bande de conduction $\Delta E_c = 75\%$ (ligne continue) et $\Delta E_c = 40\%$ (ligne discontinue). D'après [55].

Bitz et coll.[42] se sont intéressés à l'étude de la PL provenant de PQs InAs/InP crus par la méthode CBE. L'étude par TEM a révélé que la couche d'InAs constituant le puits présente trois types de surface : A) surfaces homogènes planes obtenues sans aucun temps d'arrêt dans la croissance ; B) surfaces avec des terrasses planes correspondant à un temps d'arrêt de 15 s et une faible pression du AsH_3 ; C) une surface constituée d'un ensemble d'îlots avec un sommet plat de forme elliptique, d'une largeur de 5 à 33 nm et d'une hauteur atteignant 13 MC. L'étude par PL a montré que les spectres pouvaient contenir un ou plusieurs pics selon que la morphologie de la surface est plane (A) ou rugueuse (B et C). La position des pics observés dans la série A et C, et bizarrement pas celle de B, sont en bon accord avec les énergies calculées avec le modèle EFA pour des épaisseurs de puits allant de 1 à 13 MC en supposant que l'émission 1.108 correspond à 3MC et le VBO égale à 0.2 eV.

A l'encontre de la plupart des auteurs, Salem et coll. [56] attribuent l'apparition de plusieurs pics dans le spectre de PL de leur échantillons à une recombinaison

à partir d'états excités suite à la saturation de l'état fondamental. Leur argument principal est l'apparition des pics de résonance dans le spectre de PLE. Cependant, la saturation prématurée de l'état fondamental due à un dopage non intentionnel de type n du substrat reste une explication peu convaincante pour l'apparition de pics d'états excités à des densités d'excitation très faibles (0.64 W/cm^2).

Enfin, avant de terminer cette section, notons qu'au niveau local à l'Université de Montréal, l'étude du système InAs/InP est menée depuis plusieurs années au sein du Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP). R. Leonelli et coll. [54] ont été les premiers à mettre en évidence la localisation excitonique dans des nano-ilots auto-assemblés. Ces nano-ilots sont générés par la croissance de moins d'une MC d'InAs sur un substrat d'InP (001) mésorienté vers la direction [100]. H. Marchand, P. Desjardins et R. Masut de l'École Polytechnique ont réalisé les travaux pionniers [31] sur la croissance EPVOM et les propriétés optiques de nanostructures auto-assemblées InAs sur InP(001). Leurs résultats ont permis de comprendre l'influence des différents paramètres de croissance comme la quantité d'InAs déposée, la température de croissance et les effets d'échange P/As et As/P aux différentes interfaces sur la densité et les dimensions des BQs. Actuellement des études sont en cours sur l'empilement de plusieurs plans de BQs.

1.6.3 Conclusion

Dans ce bref survol, nous avons vu que l'étude du système InAs/InP est orientée suivant deux grands axes de recherche. Le premier s'intéresse aux processus régissant la dynamique de formation et d'évolution de la couche d'InAs en essayant de déterminer l'influence des différents facteurs cinétiques et thermodynamiques sur sa morphologie, et ce dans le but de définir dans quelles conditions une nanostructure est obtenue et d'en établir les conditions optimales de croissance. À date, tous les résultats des travaux accomplis sur ce sujet, basés essentiellement sur la microscopie TEM et AFM et la diffraction RHEED, montrent que les principaux paramètres qui gouvernent la formation de structures nanométriques à la surface de la couche

d'InAs sont la température de croissance, le flux d'Arsenic As_2 , le temps d'interruption de la croissance et la morphologie ou l'état de surface du substrat avant la croissance des premières couches d'InAs. Le deuxième grand axe est l'étude des propriétés physiques et notamment optiques de ces structures. Cet axe est de loin la vraie force motrice motivant la recherche sur ce système qui permet d'atteindre la longueur d'onde de $1.55 \mu m$ actuellement utilisée en télécommunications par fibres optiques. Nous avons cité les résultats de quelques études sur la photoluminescence où les auteurs ont tenté d'identifier les émissions présentes dans les spectres de PL de PQs en comparant l'énergie d'émission mesurée expérimentalement avec celle calculée à l'aide de modèles théoriques appropriés comme l'approximation de la fonction enveloppe (EFA) et le tight binding. La principale difficulté rencontrée lors de l'application de ces méthodes est la méconnaissance de la valeur exacte du VBO qui mesure la discontinuité entre les deux bandes de valences dans les deux matériaux InAs et InP. L'incertitude sur ce paramètre engendre une incertitude sur les épaisseurs assignées aux différents pics de PL. Ceci explique pourquoi cette assignation varie d'une étude à une autre. Une grande partie de cette thèse est consacrée à ce problème d'identification des émissions présentes dans les spectres de PL des échantillons InAs/InP. L'originalité dans ce travail est l'association, pour la première fois, de la diffusion Raman aux techniques de PL, PLE et la XRD largement utilisées dans ce domaine.

CHAPITRE 2

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MATÉRIAUX SEMI-CONDUCTEURS

Après avoir introduit dans le chapitre précédent des notions et concepts théoriques de base concernant la physique fondamentale des porteurs dans les structures quantiques nous passerons dans ce chapitre en revue les propriétés physiques importantes des semi-conducteurs, en général, et de ces structures à dimensionnalité réduite en particulier. La première partie est consacrée aux transitions optiques et les effets excitoniques. Dans La deuxième partie nous mettrons l'accent sur les propriétés vibrationnels des PQs et les SRs, comme le confinement des phonons optiques et le repliement des phonons acoustiques et son origine.

2.1 Transitions optiques

2.1.1 Absorption optique

Le processus de l'absorption optique dans les semi-conducteurs dépend directement de la forme de la densité d'états électronique. L'allure du spectre d'absorption dépend de paramètres intrinsèques comme la nature du gap (direct ou indirect) et la présence d'excitons, et de paramètres extrinsèques comme la concentration de défauts et la dimension du matériau.

2.1.1.1 Absorption sans effets excitoniques

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ d'un matériau semi-conducteur est défini comme étant le taux avec lequel l'énergie est perdue dans le sens de propagation de la lumière dans le matériau qui se traduit par la formule :

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.1)$$

où I_0 , $I(x)$ sont les intensités incidente et sortante respectivement et x l'épaisseur absorbante. Dans l'approximation du dipôle électrique le coefficient d'absorption est

évalué à partir de la relation :

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\beta}{\omega} \sum_{i,f} |\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) [f(E_i) - f(E_f)] \quad (2.2)$$

où β est une constante, $\langle f |$ et $|i\rangle$ l'état initial et final de la transition optique avec les énergies E_f, E_i respectivement. Après un lourd calcul [57], la formule (2.2) donne pour un matériau semi-conducteur volumique à gap direct la relation suivante :

$$\alpha = \alpha^{3d} = \frac{2e^2}{ncm_0\omega} |p_{cv}|^2 \left[\frac{2m_r}{\hbar^2} \right]^{3/2} \theta(\hbar\omega - E_g) (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.3)$$

où n est l'indice de réfraction et p_{cv} l'élément de matrice du moment dipolaire.

2.1.1.2 Absorption avec effets excitoniques

L'absorption excitonique se manifeste dans les matériaux à bande interdite directe par l'apparition d'un pic étroit et très intense au bord du gap. Dans les structures à dimensionnalité réduite comme les PQs et les super réseaux, le spectre d'absorption contient une série de pics situés aux bords des différentes mini-bandes [58] créées par le confinement (fig. 2.1). Dans ce qui suit nous allons nous limiter au cas d'un BQ.

2.1.1.3 Absorption dans un point quantique

Pour un exciton confiné dans un PQ sphérique de rayon R , les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\alpha_{nl}}{R} \right]^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \left[\frac{\alpha_{nl}}{R} \right]^2 \quad (2.4)$$

où : α_{nl} est la n^{eme} racine qui annule la fonction de Bessel d'ordre l .

Le coefficient d'absorption α est donné par :

$$\alpha(\hbar\omega, R) = \frac{A}{V} \sum_{n,l} (2l+1) \delta\left(\hbar\omega - E_g - \frac{\pi^2 \hbar^2 \alpha_{nl}^2}{2\mu R^2}\right) \quad (2.5)$$

où A est une constante donnée par :

$$A = \frac{\pi e^2}{m_0^2 \epsilon_0 c n \omega} \frac{p_{cv}^2}{3} \quad (2.6)$$

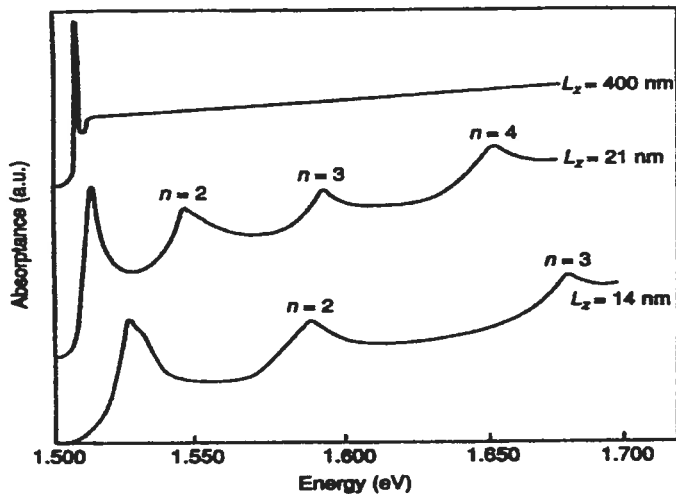


FIG. 2.1: Variation du spectre d'absorption d'un multipuits quantiques (MPQ) GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ avec l'épaisseur du puits (L_z). D'après [58].

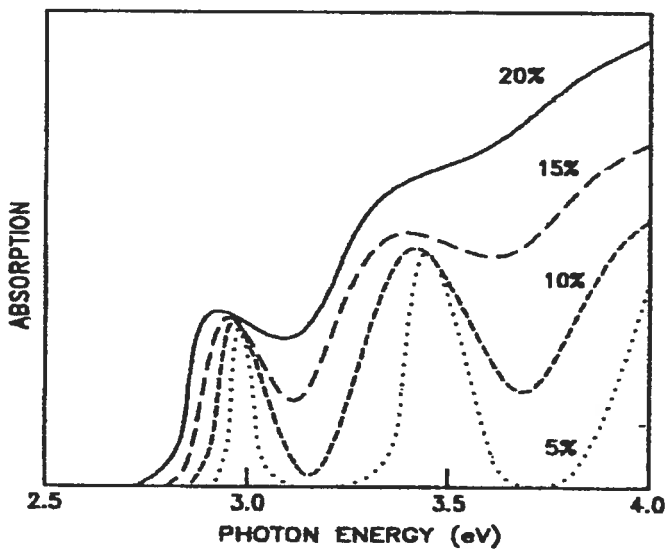


FIG. 2.2: Spectres d'absorption calculés pour un ensemble de BQs de CdS de forme sphérique ayant une distribution de taille gaussienne. Les nombres en % sur les courbes correspondent à la déviation standard autour d'un rayon moyen de 20 Å. D'après [57].

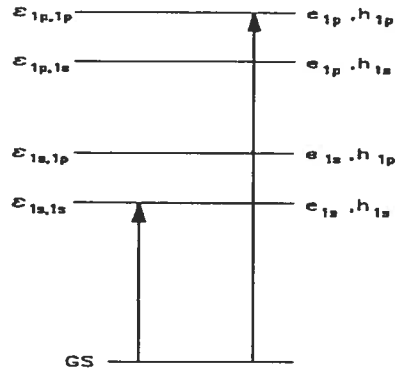


FIG. 2.3: Schéma représentant les règles de sélection pour les transitions optiques dans une structure quantique.

L'équation (2.5) montre que l'absorption dans un BQ est déplacée vers le bleu par rapport au gap d'énergie Eg d'un matériau massif. Ce déplacement varie comme $1/R^2$ et devient important pour les points de petites tailles. En réalité, l'échantillon contient plusieurs BQs avec différentes tailles. Dans ce cas, en supposant que la distribution de taille suit une loi $f(R)$, le coefficient d'absorption peut être calculé à partir de la relation :

$$\alpha(\omega)|_{moy} = \int_0^{\infty} dR f(R) \alpha(\omega)|_R \quad (2.7)$$

La figure 2.2 représente le spectre d'absorption d'un ensemble de points sphériques avec une distribution de taille gaussienne $P(R)$ définie par :

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.8)$$

où R_0 est le rayon moyen et $\sigma = 1/\sqrt{\langle (R - R_0)^2 \rangle}$ la déviation standard. Pour l'expression analytique du coefficient d'absorption, voir dans la référence [1].

En l'absence d'interaction coulombienne, les transitions optiques permises par les règles de sélection sont celles qui conservent les nombres quantiques n et l entre les états des électrons et des trous (fig. 2.3).

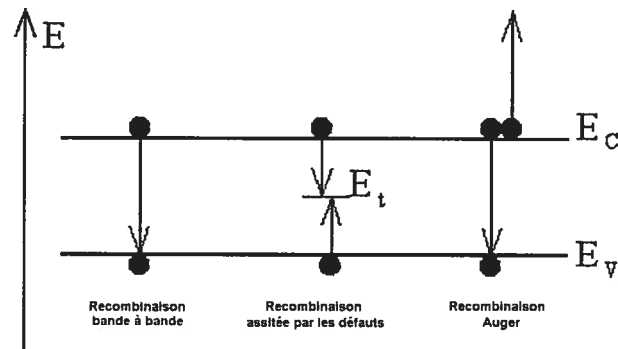


FIG. 2.4: Schéma représentant les différents mécanismes de recombinaison dans un matériau semi-conducteur.

2.1.2 Recombinaison

2.1.2.1 Introduction

La recombinaison d'un électron avec un trou est un processus par lequel les deux particules s'auto-annihilent. Après une thermalisation rapide vers le bas de la bande de conduction, l'électron retourne par un saut direct ou par plusieurs sauts vers la bande de valence où il occupe un état vide associé au trou. La différence en énergie entre l'état initial et final de l'électron peut être restituée sous différentes formes. Soit sous forme de photon, dans ce cas la recombinaison est dite radiative, soit transmise au réseau sous forme de phonons, on parle dans ce cas de recombinaison non radiative. Aussi, cette énergie peut être transmise à un autre électron sous forme d'énergie cinétique. Ce processus est connu sous le nom de recombinaison Auger. La figure 2.4 illustre les différents mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur.

2.1.2.2 La recombinaison bande à bande

Dans ce processus de recombinaison, l'électron passe directement de la bande de conduction vers la bande de valence où il se recombine avec un trou. Dans les semi-conducteurs à gap direct, ce processus est de loin le mécanisme de recombinaison

dominant [59]. Cette recombinaison est une transition radiative et les photons qui y sont émis ont une énergie minimum qui correspond à celle du gap.

2.1.2.3 La recombinaison bande - impureté

Dans ce cas, le retour de l'électron de la bande de conduction vers la bande de valence n'est pas direct. Il transite par des états intermédiaires situés dans la bande interdite. Ces états sont créés par la présence d'atomes étrangers (impuretés) ou par des défauts de structure. La présence de ces états dans la bande interdite rend plusieurs cas de transition possibles. Généralement, on parle de deux transitions principales, soit la transition bande à impureté superficielle neutre et transition donneur-accepteur. Dans ce qui suit nous allons les citer brièvement.

a - Recombinaisons donneur neutre - bande de valence (D_0, h)

La présence d'un espèce chimique (impureté) appelée donneur crée des niveaux d'énergie dans la bande interdite du matériaux semi-conducteur situés à une énergie E_D du bas de la bande de conduction. La recombinaison d'un électron situé sur ce niveau avec un trou de la bande de valence donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie :

$$E = E_g - E_D \quad (2.9)$$

b - Recombinaison bande de conduction - accepteur neutre (e, A_0)

Dans ce cas, l'impureté crée dans la bande interdite un niveau dont l'énergie est située au dessus du maximum de la bande de conduction à une énergie E_A . Le photon émis dans ce cas a une fréquence donnée par la relation :

$$h\omega = E_g - E_A \quad (2.10)$$

2.1.2.4 Recombinaison donneur - accepteur neutres (D_0, A_0)

Lorsque un électron passe d'un niveau donneur vers un niveau accepteur cette transition donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie égale à :

$$h\omega = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (2.11)$$

où $\frac{e^2}{\epsilon R}$ représente l'énergie d'attraction coulombienne entre les deux impuretés situées à une distance R l'une de l'autre.

2.1.2.5 La recombinaison Auger

Dans les semi-conducteurs à gap direct fortement dopés l'un des mécanismes de recombinaison le plus compétitif pour la recombinaison bande à bande est la recombinaison Auger. Dans ce processus l'énergie produite par la recombinaison d'une paire électron-trou est transmise à un autre électron ou trou qui par la suite perd cette énergie par l'émission d'un photon.

2.1.2.6 La recombinaison excitonique

a - Exciton libre

Dans les semi-conducteurs de haute pureté et exempts de défauts cristallins, un électron libre peut interagir avec un trou libre à travers l'interaction coulombienne et former un exciton. Ceci a pour effet qu'à basse température la recombinaison radiative et par conséquent le spectre d'émission est dominé par des pics provenant de l'annihilation de ces excitons. Quand l'exciton est libre, sa recombinaison donne un photon d'énergie égale à :

$$h\omega = E_g - E_x \quad (2.12)$$

où E_x est l'énergie de liaison de l'exciton libre.

b - Exciton lié

Dans le cas où l'exciton est lié à une impureté, sa recombinaison donne un photon d'énergie égale à :

$$h\omega = E_g - E_x - E_L \quad (2.13)$$

où E_L est l'énergie de liaison de l'exciton à l'impureté.

Quand l'impureté est ionisée, l'émission du photon se fait à l'énergie :

$$h\omega = E_g - (E_i - E_{ex}) \quad (2.14)$$

avec E_i l'énergie de liaison de l'impureté et E_{ex} l'énergie de dissociation du complexe excitonique.

2.2 Dynamique des porteurs

2.2.1 Capture et relaxation

Dans un BQ le processus de capture peut être séparé en deux étapes essentielles :

1 - Diffusion des porteurs vers le BQ à partir de la barrière et de l'intérieur de la couche de mouillage.

2 - Processus de capture quantique des porteurs au voisinage du BQ, incluant le transfert réel des porteurs dans l'espace du BQ et la relaxation, essentiellement, dans les plus bas niveaux énergétiques. Cependant, des résultats récents [60] suggèrent que la capture peut se faire directement de la barrière vers les états 0D du BQs sans passer par la couche de mouillage.

En général, dans un BQ, les porteurs peuvent relaxer à partir des niveaux excités vers l'état fondamental par différents mécanismes, tels que la diffusion par phonons optiques ou acoustiques [61, 62], le processus Auger et la diffusion coulombienne [62, 63, 64], l'interaction avec les niveaux profonds [65] ou par transitions optiques dans l'infrarouge lointain [66]. Dans leurs expériences de PLRT (Photoluminescence Résolue dans le Temps) sur des BQs d'InAs/GaAs, Heitz et coll. [67] ont mesuré pour le pic de la PL de l'état fondamental, un temps de montée $\tau = 28 \pm 5$ ps qui reste constant dans un large domaine d'énergie d'excitation (> 400 meV). Ce temps τ est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation prédit par Inoshita et coll. [68] pour une diffusion par multi-phonons LO+LA. Ces mesures [67] ont montré aussi que les temps de montée des pics de la PL provenant des états excités ont une valeur inférieure à 10 ps, ce qui permet de conclure que le temps de montée de l'état fondamental dépend principalement du temps de relaxation des porteurs à partir des états excités vers ce niveau fondamental. La capture des porteurs survient dans un intervalle de temps inférieur à 10 ps.

Par ailleurs, Adler et coll. [69] ont mesuré sur des BQs d'InAs/GaAs des temps de montée plus grand de l'ordre de 160 ps pour l'état fondamental. Par contre, les états excités ont un temps de montée plus court, de l'ordre de 20 ps, indiquant

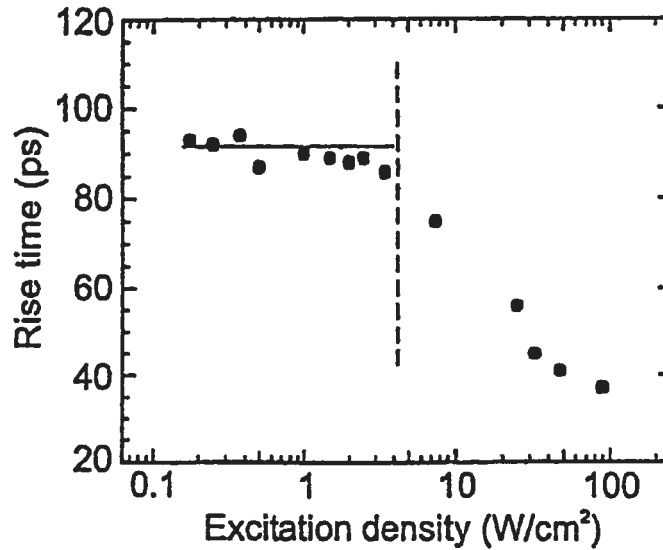


FIG. 2.5: Variation du temps de vie des porteurs avec l'intensité d'excitation dans un ensemble de BQs InAs/InP. D'après [70].

une capture rapide des porteurs vers l'intérieur du BQ. La dépendance du temps de montée sur la puissance d'excitation et la température a été étudiée par Ohnesorge et coll. [70] sur un ensemble de BQs InAs/GaAs. Cette étude a montré que le temps de montée de l'état fondamental (fig. 2.5) reste pratiquement constant (90 ps) quand la puissance d'excitation est inférieure à 4 W/cm^2 , mais dépend fortement de la température suivant la relation :

$$\tau^{-1} \propto \left[\exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.15)$$

Par contre, aux fortes puissances d'excitation il est indépendant de la température et subit une forte décroissance et atteint 35 ps à 100 W/cm^2 . Ohnesorge et coll. attribuent ces deux régimes de faible et de forte puissance aux processus de relaxation par multiphonons de type $NxLO+LA$ et par effet Auger (fig. 2.6). Dans ce dernier cas, les processus de capture et de relaxation ne sont guère séparés.

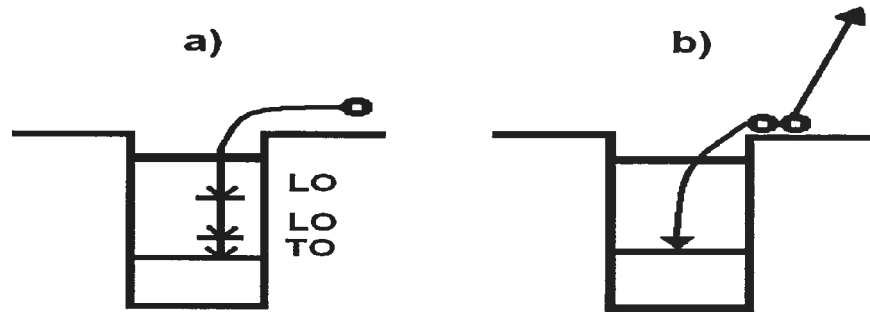


FIG. 2.6: Schéma représentant les différents processus de capture et de relaxation. (a) : Émission de multiphonons, (b) : Effet Auger.

2.2.2 Relaxation par effet Auger

L'aspect atomique discret des niveaux énergétiques d'un point quantique impose certaines contraintes aux mécanismes de relaxation possibles. En particulier, l'émission d'un seul phonon optique longitudinal (LO) est interdit, à moins que son énergie ($\hbar\omega_{LO}$) soit exactement égale à la séparation entre les niveaux d'énergie du BQ. On prévoit que la suppression ou le blocage d'un aussi important canal de relaxation normale va réduire considérablement le taux de relaxation par diffusion des porteurs (phonon bottleneck). Jusqu'à présent, la nature des mécanismes qui dominent la relaxation est controversée et il est primordial de connaître l'influence des conditions expérimentales sur l'importance relative des différents mécanismes. En étudiant la dépendance du temps de montée de la PL sur la densité d'excitation dans des BQs d'InAs/GaAs, Morris et coll. [71] prétendent avoir identifié le régime où la relaxation des porteurs est dominée par le processus Auger. La figure (2.7) montre la variation du temps de montée qu'ils ont mesuré en fonction de la densité d'excitation à différentes longueurs d'ondes. A faible densité ($< 3 \text{ W/cm}^{-2}$), lorsqu'on excite la PL avec une longueur d'onde supérieure à l'énergie de la couche de mouillage, on observe un temps de montée constant quelque soit la longueur d'onde utilisée ($\sim 32 \text{ ps}$ à $\lambda = 740 \text{ nm}$). Pour des puissances intermédiaires, le temps de montée décroît selon l'inverse de la densité d'excitation ($1/N$) et tend vers une saturation ($\sim 8 \text{ ps}$) aux

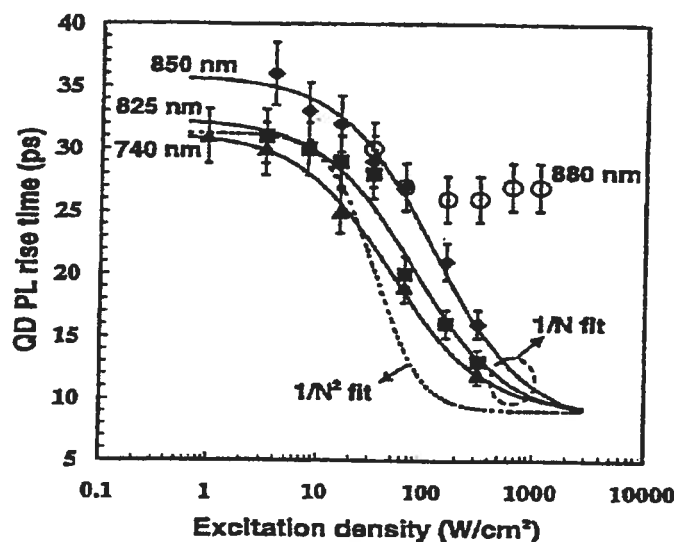


FIG. 2.7: Variation du temps de montée de la PL en fonction de la densité d'excitation mesurée sur un ensemble de BQs d'InAs/GaAs. Pour des densités intermédiaires, le temps de montée décroît selon l'inverse de la densité d'excitation ($1/N$) et la relaxation des porteurs est gouvernée par le processus Auger. D'après [71].

fortes densités d'excitations. Enfin, lorsqu'on excite l'échantillon avec une énergie de photons ($\lambda = 880$ nm) inférieure à l'énergie de la barrière (WL) on mesure un temps de montée constant d'environ 28 ps dans tout l'intervalle de la densité d'excitation utilisée.

D'après les auteurs, la décroissance en $1/N$ du temps de montée, est due à la domination du mécanisme de relaxation énergétique par le processus Auger. Par ce processus un électron ou trou occupant un niveau excité dans le BQ relaxe vers un niveau énergétique plus bas en cédant son énergie à un autre électron (trou) situé dans la barrière (WL). Le taux de diffusion par effet Auger est proportionnel au nombre de porteurs dans la couche de mouillage (WL) et dans le GaAs, c'est-à-dire, à la puissance d'excitation. Quand l'énergie d'excitation est en dessous de l'émission de la couche de mouillage, aucun porteur n'est excité dans cette dernière et par conséquent le processus Auger est moins important. Dans ce cas, on trouve un temps de montée proche de celui mesuré aux faibles densités d'excitation pour

différentes longueurs d'onde.

2.2.3 Goulot d'étranglement (Phonon bottleneck)

La différence en énergie entre les niveaux confinés dans un point quantique augmente rapidement avec la diminution de la taille. Par exemple pour un BQ de CdSe de rayon $a = 2$ nm la séparation entre les deux premiers niveaux excités $\Delta E_{12} \approx 200$ meV. Cette valeur est très grande comparée à l'énergie des phonons LO qui pour le CdSe est $E_{LO} \sim 26$ meV. De ce fait, la relaxation par émission d'un seul phonon optique est exclue. Cependant, il reste la possibilité d'émettre plusieurs phonons optiques et acoustiques à la fois. Les phonons optiques seuls ne peuvent pas constituer un canal de relaxation efficace pour deux raisons principales. Premièrement la courbe de dispersion des phonons optiques varie peu avec le vecteur d'onde k , et l'énergie des phonons optiques LO ne peut dévier que légèrement de sa valeur maximale. Donc, la relaxation via l'émission des phonons multiples LO exige que la condition :

$$\Delta E_{12} = nE_{LO} \quad (2.16)$$

où n est un entier, soit satisfaite. Deuxièmement, contrairement au matériau volumique qui possède un spectre continu pour les quasi-particules, dans les BQs il n'existe pas d'états intermédiaires entre les niveaux E_1 et E_2 . Donc, même si la condition (2.16) est remplie, l'émission de multiphonons doit transiter par des états virtuels intermédiaires. La probabilité pour qu'un tel processus ait lieu est faible, et le taux de relaxation qui en découle est inférieur à la vitesse typique de la recombinaison électron-trou (1 ns). Cet effet de ralentissement de la relaxation des porteurs entre les états excités d'un BQ est connu dans la littérature sous le nom de goulot d'étranglement ou "phonon-bottleneck". La description qualitative indiquée ci-dessus a été confirmée par des calculs de la mécanique quantique [72]. Cependant, plusieurs études ont montré que le temps de relaxation peut prendre des valeurs très faibles (< 80 ps), notamment dans des BQs de petites tailles où la séparation entre les niveaux énergétiques est de quelques dizaines de meV. L'absence de l'effet

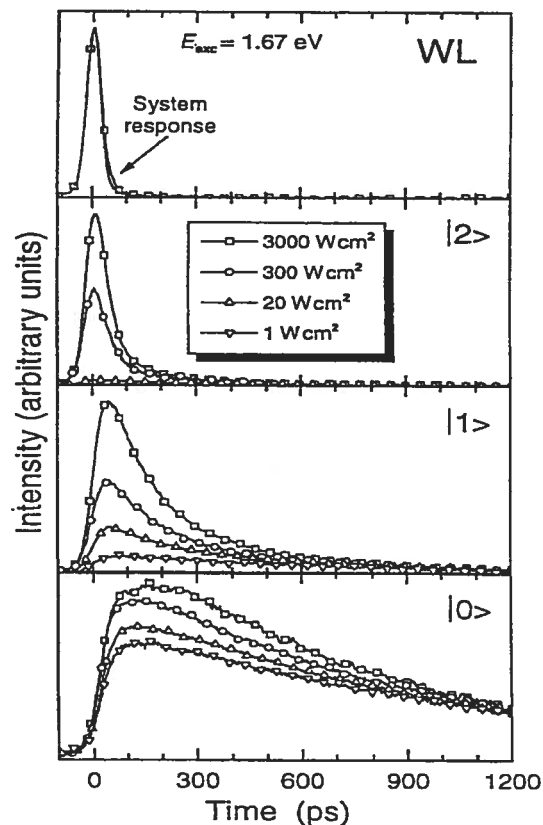


FIG. 2.8: Spectres de PL résolues dans le temps (PLRT) mesurés sur des BQs d'InAs/GaAs pour le niveau fondamental ($|0\rangle$), premier et deuxième niveaux excités ($|1\rangle$, $|2\rangle$) et de la couche de mouillage (WL). D'après [77].

"phonon-bottleneck" tant prédit par la théorie est attribué à la présence d'autres mécanismes qui peuvent assurer une relaxation efficace des porteurs à l'intérieur d'un BQ tels que le processus Auger [71], multiphonons [73], ou l'émission de phonons assistée par les défauts [74].

2.2.4 Durée de vie des porteurs

La durée de vie des porteurs dans le niveau fondamental d'un BQ ne peut être déterminée avec précision que lorsqu'il n'y a pas de transfert de porteurs à partir des niveaux excités vers le niveau fondamental en question.

Sur la figure 2.8 sont représentés les spectres de la photoluminescence résolue

dans le temps (PLRT) mesurés par Heitz et coll. [67] sur des BQs d'InAs/GaAs à différentes densités d'excitations. Les énergies de détection correspondent à celles de l'état fondamental $|0\rangle$, du premier $|1\rangle$ et deuxième $|2\rangle$ niveau excité et de la couche de mouillage (WL). Aux fortes densités d'excitation, les états excités sont suffisamment peuplés pour maintenir l'état fondamental rempli pendant un temps relativement long, ce qui explique le retard observé dans le temps de déclin de ce pic. Pour des temps suffisamment longs et à toutes les puissances d'excitations, l'état fondamental décline avec la même constante de temps $\tau = 1.07 \pm 0.1$ ns . La durée de vie des porteurs dans l'état fondamental dépend de la taille du point quantique. Par exemple, dans un système de BQs InAs/GaAs de 12 à 14 nm de diamètre ($E_{PL} \simeq 1.1$ eV), la durée de vie est de l'ordre de 1 ns, et décroît avec la diminution de la taille jusqu'à environ 340 ps pour les petits points ($E_{PL} \simeq 1.37$ eV) [75]. Cette diminution peut être due à la contribution de la recombinaison non radiative ou à des effets intrinsèques. Selon Sugarwara et coll. [76], la diminution de la durée de vie avec la taille du point est due à la réduction des effets de confinement.

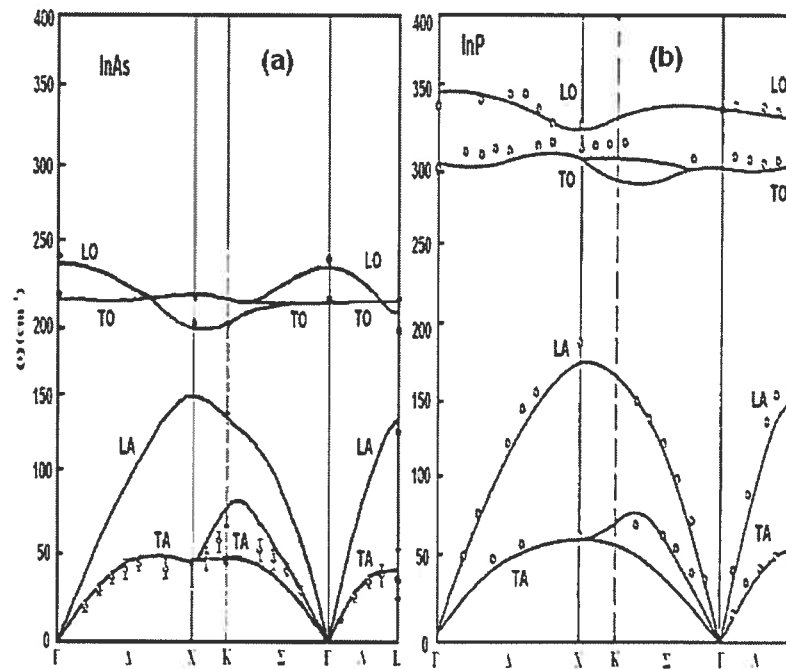


FIG. 2.9: Courbes de dispersion des deux matériaux InAs et InP volumiques non contraints. (lignes continues) : fréquence calculée, (cercles) : Données neutrons, (points) : Données Raman. D'après R. Carles et coll. Phys. Rev. B 22, 4804(1980). Les deux courbes ont été mises à la même échelle pour montrer que la branche des phonons optiques dans l'InAs tombe dans une bande interdite pour les phonons dans l'InP.

2.3 Origine du confinement des phonons optiques

Le confinement des phonons survient quand les deux courbes de dispersion des phonons dans les deux matériaux constituant la structure quantique (le PQ) ne se recouvrent pas. Les vibrations générées dans le puits, dans ce cas, ne peuvent pas se propager dans la barrière. On dit, alors, que les phonons sont confinés dans le puits. Les figures 2.9.a et 2.9.b représentent respectivement les courbes de dispersion des phonons dans l'InAs et l'InP volumiques [77] où on peut voir que la bande des phonons optiques de l'InAs (comprise entre 203 et 238.6 cm^{-1}) est située dans une bande interdite pour les phonons dans l'InP (située entre 180 et 311 cm^{-1}). Cette situation est analogue à celle qui se présente pour les électrons et les trous, lorsqu'ils

TAB. 2.1: Variation de la fréquence du premier mode confiné LO_1 de phonons optiques en fonction de l'épaisseur du puits dans le système InAs/InP. D'après [78].

<i>Epaisseur</i> (MC)	$\Delta\omega_{conf}$ (cm^{-1})
2	-6.0
3	-4.0
4	-2.6
5	-2.0

sont retenus à l'intérieur du matériau puits par les discontinuités des bandes de conduction et de valence.

2.3.1 Effet du confinement sur la fréquence des phonons

La fréquence des phonons optiques diminue quand l'énergie de confinement augmente. En effet, dans les super-réseaux et les PQs on observe un déplacement vers les faibles fréquences quand l'épaisseur du puits diminue. Le tableau 2.1 donne quelques valeurs calculées du déplacement $\Delta\omega_{conf}$ de la fréquence dû au confinement dans des PQs d'InAs/InP [78] ayant une épaisseur de puits variant entre 2 et 5 MC.

2.3.2 Effet de la contrainte sur la fréquence des phonons

La fréquence des modes optiques est fortement modifiée par la contrainte : elle augmente quand la contrainte appliquée au matériau puits est compressive et diminue lorsqu'elle est tensile. Par exemple, dans le cas d'un PQs InAs/InP la couche d'InAs (fig. 2.10) est soumise à une contrainte compressive de l'ordre de 3.2 % ce qui provoque une augmentation dans la fréquence des phonons optiques d'environ 10 cm^{-1} .

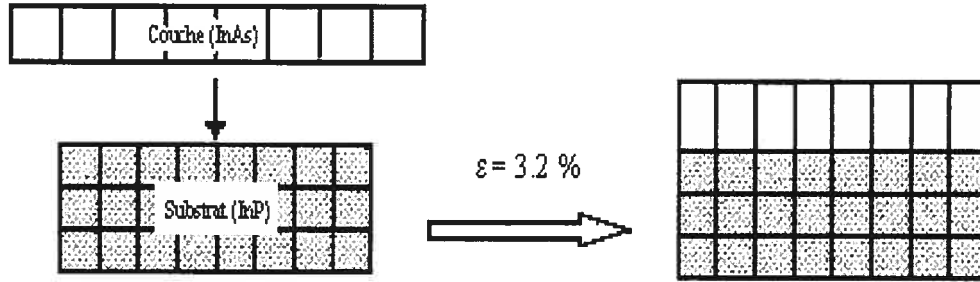


FIG. 2.10: Schéma montrant l'effet du désaccord de maille entre l'InAs et l'InP ($\simeq 3.2\%$) sur la couche constituant le PQ. L'accommodation des paramètres se fait dans le plan de la couche et provoque un changement dans la symétrie de la maille cristalline qui passe du cubique vers le tétraédrique.

2.4 Calcul des modes confinés (modèle standard)

Dans le modèle standard de phonons confinés, les vibrations associées aux modes confinés sont assimilées à des ondes stationnaires. A chaque mode de phonons confinés on attribue un nombre m qui désigne l'ordre de ce mode. Ce nombre est en réalité égal au nombre de demi-ondes constituant l'onde stationnaire à l'intérieur du puits associée à ce mode. Pour connaître l'énergie d'un mode il faut disposer de la courbe de dispersion du matériau volumique constituant le puits. L'énergie d'un mode confiné LO_m d'ordre m correspond alors à celle du matériau volumique lue à partir de la courbe de dispersion au point K_m [79]. K_m est appelé vecteur d'onde effectif et donné par la relation :

$$K_m = \frac{m\pi}{(N + \delta)a_0}, \quad (2.17)$$

où m et N sont des entiers ($1 \leq m \leq n$), avec m l'ordre du mode confiné, N le nombre de MC dans le puits et a_0 est l'épaisseur d'une MC. δ est un paramètre ajustable qui mesure la longueur de pénétration de la vibration dans la barrière (généralement on prend $\delta \simeq 1$).

Les modes LO_m peuvent avoir la symétrie A_1 ou B_2 du groupe ponctuel D_{2d} des

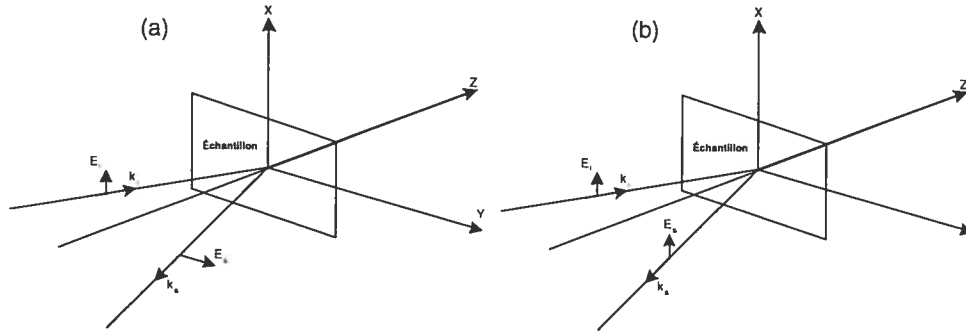


FIG. 2.11: Schéma représentant les deux configurations utilisées dans les mesures Raman en mode de rétrodiffusion, (a) : Configuration croisée notée $z(x, y)\bar{z}$, le champ électrique de l'onde incidente \mathbf{E}_i est perpendiculaire à celui de l'onde diffusée \mathbf{E}_s , (b) : Configuration parallèle notée $z(x, x)\bar{z}$, le champ électrique de l'onde incidente \mathbf{E}_i est parallèle à celui de l'onde diffusée \mathbf{E}_s .

SRs selon que m est pair ou impair respectivement. Les tenseurs Raman des phonons A_1 et B_2 par rapport aux axes cristallins (x, y, z) avec $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$ sont donnés par [80] :

$$T_{A_1} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, T_{B_2} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les phonons avec la symétrie B_2 sont couplés avec les électrons par une interaction à travers le potentiel de déformation [81]. En outre, les phonons possédant la symétrie A_1 sont induit par l'interaction de Frölich [81]. Dans la géométrie de diffusion Raman dite en rétrodiffusion dans laquelle les vecteurs d'ondes de la lumière incidente k_i et diffusée k_s sont normaux à la surface de l'échantillon, les modes impaires (A_1) sont observés, hors résonance, dans la configuration croisée $z(x, y)\bar{z}$, c'est-à-dire, quand les champs électriques de l'onde incidente \mathbf{E}_i et diffusée \mathbf{E}_s sont perpendiculaires (fig. 2.11.a). Par contre, les modes pairs (A_1) sont présents dans la configuration parparallèle $z(x, x)\bar{z}$ où les champs électriques \mathbf{E}_i et \mathbf{E}_s sont parparallèles (fig. 2.11.b). Quand la conservation du vecteur d'onde est respectée, on ne peut sonder, en rétrodiffusion, que les phonons possédant un vecteur d'onde $\mathbf{q} \parallel z$

$(q_z \neq 0, q_x = 0, q_y = 0)$.

Enfin, il faut noter que l'intensité des pics Raman des modes confinés décroît rapidement avec l'ordre du mode [82] et varie approximativement comme $1/m^2$. Ces modes ont par conséquent une faible contribution au spectre Raman et généralement ne sont pas observés.

2.4.1 Phonons d'interfaces

Dans les semi-conducteurs polaires comme le GaAs et l'InAs, les phonons optiques longitudinaux LO ont un champ électrique macroscopique qui leur est associé, de ce fait, en plus des modes confinés des phonons optiques, la présence de ce champ électrique à l'interface donne naissance à d'autres modes appelés modes d'interface. Ces vibrations d'interface sont générées quand la composante du vecteur d'onde k_ρ dans le plan de la structure n'est pas nulle ($k_\rho \neq 0$). L'amplitude de la vibration associée à ces modes est maximale à l'interface et décroît lentement lorsque le vecteur de l'onde incidente k_i se rapproche de la normale au plan de la structure. Les énergies de ces modes peuvent être calculées à partir des équations de Maxwell. Ainsi, pour un super réseau infini, les énergies des modes d'interface sont données par la relation :

$$\cos(k_z d) = \cosh(k_\rho d_1) \cosh(k_\rho d_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) \sinh(k_\rho d_1) \sinh(k_\rho d_2) \quad (2.18)$$

où : $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ sont les fonctions diélectriques des deux matériaux constituant le super-réseau et sont données par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} \quad (2.19)$$

et $d_1 - d_2$ sa période. k_z, k_ρ sont les vecteurs d'ondes perpendiculaires et parallèles au plan de l'interface respectivement.

Dans certaines expériences Raman en rétrodiffusion lorsqu'on s'écarte un peu de la configuration idéale où les vecteurs d'onde de la lumière incidente et diffusée sont

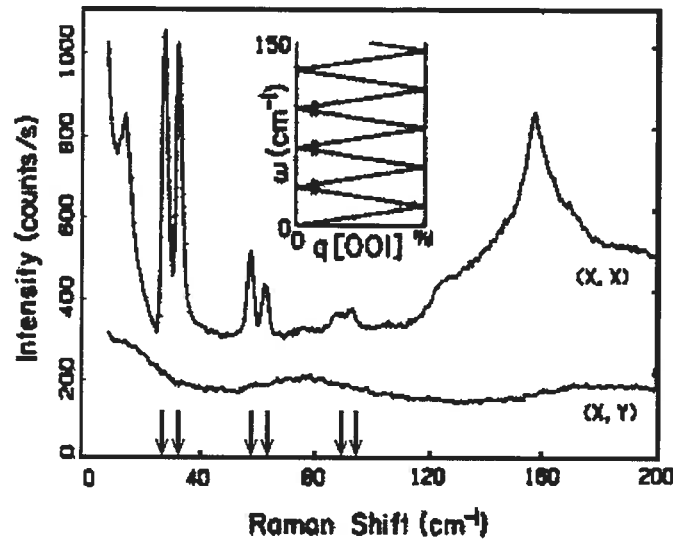


FIG. 2.12: Spectre Raman de phonons acoustiques confinés dans un super-réseau de PQ GaAs/AlGaAs. Les flèches en bas de la courbe indiquent les positions calculées dans le cadre d'un schéma de bandes repliées. D'après [88].

perpendiculaire à la surface de l'échantillon et dirigés en sens opposés, les modes d'interfaces peuvent interférer avec les modes confinés de phonons optiques d'ordre impairs et donner lieu à des modes mixtes.

2.4.2 Phonons acoustiques

Dans le cas des phonons acoustiques, les courbes de dispersion des deux matériaux constituant la structure quantique (PQ ou SR) sont généralement identiques et par conséquent la réflexion des ondes acoustiques à l'interface est faible. De ce fait la vibration générée dans un matériau peut se propager vers l'autre avec une vitesse qui est égale à la moyenne de la vitesse des ondes acoustiques dans les deux constituants. Dans le cas d'un SR, le changement dans la périodicité selon l'axe de croissance provoque un repliement dans la zone de Brillouin dont la largeur devient $k_z = \pi/d$ (avec $d = d_1 + d_2$ la période du SR). La courbe de dispersion est constituée dans ce cas de plusieurs branches repliées les unes sur les autres (fig. 2.12). Dans les expériences de diffusion Raman en rétrodiffusion les spectre Raman sont constitués

de plusieurs doublés équidistants dont la positions est donnée par [83] :

$$\omega_m^\pm = \left(\frac{m\pi}{d} \pm \frac{4\pi n}{\lambda_L} \right) v_M \quad (2.20)$$

où $d = d_1 - d_2$ est la période du super réseau, n l'indice de réfraction du puits, λ_L la longueur d'onde du laser et v_M la vitesse moyenne du son dans les deux matériaux.

Connaissant ω_m^\pm la relation (2.20) permet d'estimer la période du super réseau. L'intensité relative des deux pic du doublet dans le spectre Raman donne une estimation de l'intensité relative des épaisseurs des deux couches des matériaux du SR.

2.4.3 Les phonons et la rugosité d'interface

La nature et la structure de l'interface est un paramètre crucial dans la compréhension des propriétés optiques des nanostructures semi-conductrices. La diffusion Raman est un outil très puissant et possède une grande potentialité pour la caractérisation des interfaces. Dans la littérature, on trouve plusieurs études expérimentales qui ont été accomplies sur des PQs [84, 85, 86] notamment, dans le système GaAs/AlAs qui a fait l'objet d'une étude détaillée par diffusion Raman et d'autres techniques optiques. Dans une image idéalisée, l'interface d'un PQ, par exemple GaAs/AlAs, est constituée d'une couche complète contenant uniquement les atomes de Ga en face d'une autre couche complète contenant uniquement des atomes Al. Or, dans une structure réelle il y a intermixage de part et d'autre de l'interface des deux types d'atomes sur plusieurs couches et on s'attend dans une figure simpliste à ce que l'interface soit constitué d'une fine couche d'alliage. L'une des méthodes les plus simples pour estimer l'épaisseur de cette couche est de mesurer le déplacement que subissent les pics Raman des phonons optiques confinés. En effet, quand l'interface est abrupte on peut montrer que le déplacement d'un mode dans ce cas est proportionnel au carré de son ordre m^2 . Par contre, dans le cas d'un intermixage extrême, le puits est parabolique et l'espacement entre les modes devient constant. En réalité, l'interface, c'est-à-dire le profil de concentration, n'est pas abrupte ou parabolique

et il n'y a pas forcément d'expression analytique pour le décrire. Par conséquent, l'espacement entre les différents modes ne suit aucune loi. Dans ce cas, une formule simple a été suggérée [87] pour quantifier le degré de parabolicité d'une interface à partir de la mesure des espacement entre les fréquences des modes confinés, soit :

$$\rho = \frac{\omega_5 - \omega_3}{\omega_3 - \omega_1} \quad (2.21)$$

Dans les cas extrêmes, si $\rho = 2$, le puits est carré. Par contre si $\rho = 1$, le puits est parabolique.

Enfin, la diffusion Raman permet aussi de voir s'il y a une fluctuation dans l'épaisseur du PQ. En effet, comme on va le voir dans le prochain paragraphe, il est possible de résonner avec une épaisseur donnée en ajustant la fréquence du laser à l'énergie du gap de la couche en question. La résonance augmente considérablement le signal Raman au point d'être mesurable ou même de dominer complètement le spectre Raman de l'échantillon.

2.4.4 Règles de sélection

L'intensité du signal Raman des différents modes de phonons optiques LO et TO est très sensible à l'orientation cristallographique de l'échantillon. Ainsi, pour pouvoir observer ensemble ou séparément les deux modes Raman LO et TO, il faut bien s'assurer qu'on est dans la bonne configuration qui est déterminée par les règles de sélections. On représente généralement une diffusion Raman par la notation $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$ où \mathbf{k} et \mathbf{e} sont, respectivement, les vecteurs d'onde et de polarisation de la lumière, i désigne l'onde incidente et s l'onde diffusée. Le tableau (2.2) résume les principales règles de sélection qui régissent la diffusion Raman en mode de rétro-diffusion pour un cristal possédant une structure de type Zinc-blende (ex : GaAs). Dans cette configuration, seul le mode LO est observé dans une diffusion sur la face (001) de même que pour le mode TO sur la face (110). Par contre, les deux modes sont présents quand la surface est (111).

TAB. 2.2: Règles de sélection pour la diffusion Raman (Γ_{15} component) dans une géométrie de rétrodiffusion sur les faces (001), (110), et (111) d'un cristal possédant une structure zinc-blende. d_{TO} et d_{LO} sont les éléments du tenseur Raman des modes TO et LO respectivement.

Plan	$k_i(e_i, e_s)k_s$	TO	LO
(001)	$z(x, y)\bar{z}$	0	$ d_{LO} ^2$
	$z(x, x)\bar{z}$	0	0
(111)	$\hat{z}(\hat{x}, \hat{x})\bar{\hat{z}}$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	$\frac{1}{3} d_{LO} ^2$
	$\hat{z}(\hat{x}, \hat{y})\bar{\hat{z}}$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	0
(110)	$\hat{y}(\hat{x}, z)\bar{\hat{y}}$	$ d_{TO} ^2$	0
	$\hat{y}(z, z)\bar{\hat{y}}$	0	0

2.5 La résonance de Fano

La résonance de Fano constitue un phénomène universel rencontré souvent dans les domaines de la physique atomique, moléculaire et de l'état solide. Cette résonance ou interférence de Fano peut se manifester par un changement dans le profil des pics d'absorption, d'émission ou de diffusion Raman qui prend une allure asymétrique. Ce phénomène physique a été étudié pour la première fois par Fano [88] et se produit lorsqu'il y a couplage entre un ou plusieurs états discrets et un continuum d'états dégénérés. La théorie de Fano a été par la suite adaptée [89, 90] pour le calcul des paramètres de la forme asymétrique observée dans les spectres Raman des semi-conducteurs volumiques fortement dopés (Si de type p). Cette forme asymétrique de Fano est aussi observée dans les spectres Raman des structures semi-conductrices 2D comme les PQs et les SRs [91, 92, 93, 94] ainsi que dans les nanotubes de carbone métalliques [95, 96]. L'asymétrie des pics Raman est due au couplage entre

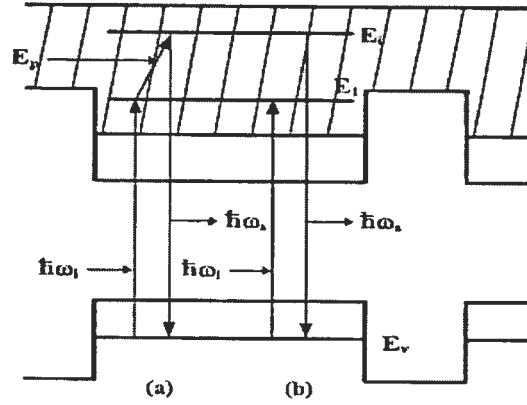


FIG. 2.13: Schéma montrant la résonance de Fano due à un recouvrement entre le continuum des états électroniques dans la mini-bande de conduction (zone hachurée) d'un SR et les états discrets des phonons LO. (a) : processus de diffusion Raman résonante anti-Stokes où un photon incident d'énergie $\hbar\omega_i$ est diffusé avec une énergie $\hbar\omega_s$ après avoir absorbé un phonon LO d'énergie E_p . (b) : diffusion Raman induite par une transition électronique intra-mini-bande et donnant lieu à une interaction de type Fano.

les phonons optiques (LO) et les électrons. En effet, quand il y a recouvrement entre le continuum des états électroniques des mini bandes avec les états discrets des phonons (voir fig. 2.13), une interaction de type Fano peut avoir lieu entre les électrons et les phonons, ce qui provoque une modification dans la forme des pics Raman qui devient asymétrique. Dans ce cas, le profil de l'intensité d'un pic Raman peut être exprimé par l'expression suivante [97] :

$$I(\epsilon, q) = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon} \quad (2.22)$$

où

$$\epsilon = \frac{E - E_p - V^2 R(E_p)}{\pi V^2 D(E_p)} \quad (2.23)$$

est l'énergie réduite définie aussi par la relation :

$$\epsilon = 2 \frac{(E - E_f)}{\Gamma} \quad (2.24)$$

avec E_f et Γ sont respectivement l'énergie et la largeur de la transition discrète modifiée par le couplage.

$$q = \frac{VT_p/T_e + V^2R(E_p)}{\pi V^2D(E_p)} \quad (2.25)$$

est le paramètre asymétrique dont l'inverse $1/q$ mesure l'interaction entre les phonons et le continuum des états électroniques, $E_p = \hbar\omega_p$ est l'énergie du phonon dans le semi-conducteur volumique, et T_p et T_e sont les éléments de matrice Raman entre l'état fondamental et les états excités du phonon et de l'électron respectivement. V est l'élément de matrice de l'interaction électron-phonon. $D(E)$ est la densité d'état dans le continuum et $R(E)$ la transformée de Hilbert qui sont définies par :

$$D(E) = \Sigma_e \delta(E_e - E), \quad (2.26)$$

$$R(E) = P \Sigma_e \delta(E_e - E), \quad (2.27)$$

où P désigne la valeur principale.

L'équation (2.22) peut être réécrite sous une forme plus explicite dite de Breit-Wigner-Fano :

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2}, \quad (2.28)$$

où Γ est la mi-largeur à mi-hauteur (HWHM) du pic et ω_{BWF} la fréquence de Breit-Wigner-Fano (BWF) correspondant au maximum de l'intensité du pic I_0 .

Quand $q \sim \infty$ ($1/q = 0$), c'est-à-dire, lorsqu'il n'y a pas de couplage entre les phonons et le continuum des états électroniques, le pic Raman est symétrique et l'équation (2.28) se réduit à une courbe de Lorentz.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES UTILISÉES DANS LA CARACTÉRISATION OPTIQUE

3.1 Photoluminescence en régime continu

La PL est l'une des techniques les plus utilisées dans la caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs, son principal avantage est qu'elle est simple à faire est surtout qu'elle n'est pas destructive. Son principe est simple, il consiste à diriger une lumière monochromatique d'une source laser sur l'échantillon où elle sera absorbée. Une partie de cette énergie absorbée est restituée sous forme de lumière. Ce processus de luminescence après absorption de photons est appelé PL. L'intensité et le contenu spectral de la PL donne une mesure directe des différentes propriétés intrinsèques et extrinsèques du matériau.

La PL est un outil puissant et très sensible à la présence de défauts et d'impuretés dans les semi-conducteurs qui affectent la qualité de ces matériaux et les performances des composants électroniques qui en dérivent. Par exemple, en analysant les spectres PL on peut identifier les différents types d'impuretés présents dans l'échantillon, car chaque impureté produit une ligne spectrale qui lui est propre et constitue, en quelque sorte, sa signature spectrale. Dans certains cas, la PL dépasse le stade de l'identification des impuretés et permet même la détermination de leur concentration. En effet, la position spectrale d'un pic et son intensité dans un spectre de PL permettent d'identifier le type de défaut et sa concentration respectivement. La PL permet aussi d'étudier les processus de recombinaison des porteurs dans un matériau donné. L'évolution des spectres de PL avec l'intensité d'excitation et la température est directement reliée aux processus qui dominent la recombinaison. En effet, quand la recombinaison est essentiellement radiative l'intensité de la PL varie linéairement avec l'intensité d'excitation et change de façon monotone avec la température. La PL est aussi sensible à la contrainte et peut donner une estimation sur sa grandeur et sa direction. Par exemple, dans les hétérostructures contraintes

comme les PQs le désaccord de maille entre la couche et le substrat (3.2 % pour InAs/InP) crée une contrainte dans le plan de la couche et lève la dégénérescence entre la bande trous lourds (HH) et trous légers (LH), de ce fait, le pic de la PL est scindé en un doublet dont l'écart spectral est proportionnel à la contrainte. Avec la PL on peut aussi déterminer la bande interdite (Gap) des semi-conducteurs notamment dans les alliages binaires, connaissant la concentration x on peut avec la mesure du gap par la PL remonter à la courbe $E_{gap}(x)$. Dans certains cas, quand la variation du gap avec la concentration $E_{gap}(x)$ est connue, on peut faire l'inverse, c'est à dire, déterminer la concentration x à partir de la PL.

Dans les structures quantiques comme les super réseaux et les PQs les porteurs sont confinés dans des couches très minces et ils sont assujettis à se déplacer dans le plan de la couche et, par conséquent, la probabilité pour qu'ils tombent sur une impureté est très faible, dans ce cas, le spectre de la PL est dominé par l'émission excitonique qui est directement reliée à l'épaisseur de la couche (puits), à la qualité de l'interface et à l'alignement des bandes (offset). Les positions spectrales des lignes de la PL donnent une estimation rapide de l'épaisseur de la couche et de sa fluctuation, chose qu'on ne peut pas obtenir par d'autres mesures comme l'absorption et la diffraction de rayons X en haute résolution (HR-XRD). Enfin, la largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) observés dans le spectre de la PL peut, aussi, donner une indication sur la qualité de l'interface.

La figure 3.1 représente le schéma du dispositif expérimental utilisé dans les mesures de PL. L'échantillon est excité par une longueur d'onde d'énergie supérieure à son gap (ex : 514.5 nm) avec une puissance de 10 à 100 mW. On peut aussi utiliser un laser Titane-Saphir qui couvre la gamme de 830 à 1040 nm. Le faisceau lumineux est dirigé par un jeu de miroir (M_1 , M_2) sur une lentille (L) qui le focalise sur l'échantillon. Ce dernier est monté de façon à ce qu'il ne subisse aucun effet de contrainte lors de son refroidissement dans un cryostat par passage d'un flux continu d'hélium liquide avec lequel on peut atteindre une température de 4.2 K. La lumière émise par l'échantillon est collectée par deux miroirs elliptiques (P_1 , P_2)

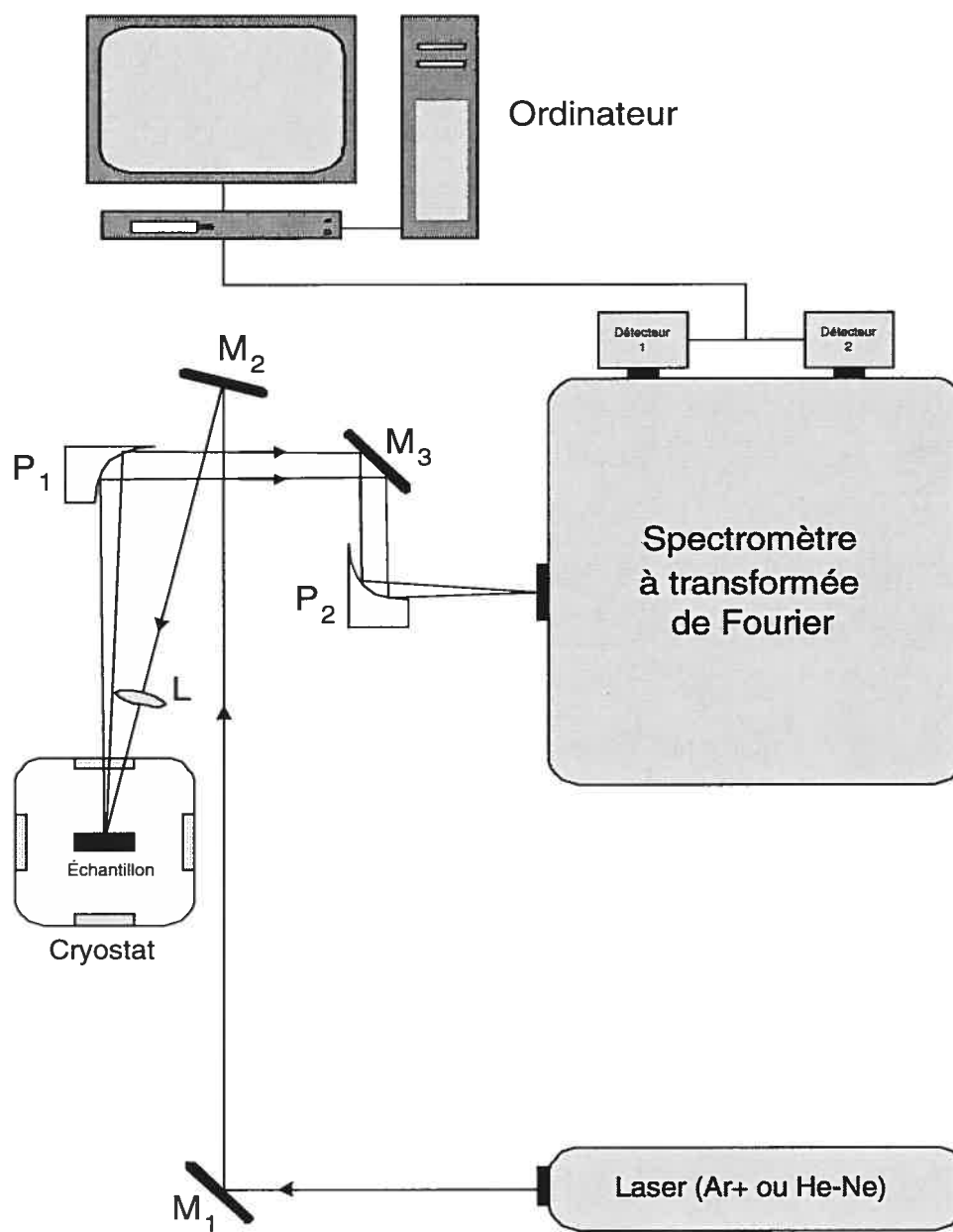


FIG. 3.1: Schéma du dispositif expérimental utilisé dans les mesures de la PL.

qui la focalisent sur la fente d'entrée d'un spectromètre à transformée de Fourier de BOMEM, ensuite détecté par un photodétecteur très sensible d'InGaAs ou d'InSb selon la gamme d'émission. Finalement, un système de logiciels permet l'acquisition et le traitement des données par un ordinateur.

Le principe du spectromètre à transformée de Fourier est en fait basé sur celui de l'interféromètre de Michelson. Le signal à mesurer est acheminé vers une lame séparatrice qui le divise en deux parties, l'une est réfléchi par un miroir fixe, l'autre par un miroir mobile. Au retour sur la lame séparatrice les deux faisceaux lumineux sont déphasés à cause de la différence de marche provoquée par le miroir mobile, ce qui donne lieu à une figure d'interférence. L'intéferogramme est en réalité la transformée de Fourier des raies spectrales contenu dans le signal. Donc, pour remonter au spectre il suffit simplement de prendre la transformée de Fourier inverse de l'intéferogramme. La résolution du spectromètre à transformée de Fourier est proportionnelle à la course maximale du miroir mobile et peut atteindre 10^{-2} meV. Enfin, le principal avantage de ce spectromètre par rapport aux spectromètres à réseaux est sa capacité à analyser en même temps toutes les raies présentes dans le spectre, ce qui réduit le temps de mesure. Aussi, l'absence du réseau fait qu'il est peu sensible à la polarisation de la lumière.

Profitant de cette propriété d'insensibilité à la polarisation de la lumière on a utilisé ce même montage pour effectuer les mesures de polarisation de la PL. En effet, l'un des problèmes souvent rencontrés lorsqu'on effectue des mesures de polarisation est la sensibilité anisotrope du spectromètre à réseau. Dû à sa conception, ce dernier est plus sensible aux ondes lumineuses dont le champ électrique (polarisation) est perpendiculaire à ses lignes. Aussi, lorsqu'on fait tourner le cube polariseur pour sélectionner les différents angles de polarisation, le spot du signal de la PL, focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre, peut subir de petits déplacement autour du centre de la fente, ce qui peut engendrer une diminution dans l'intensité du signal détecté.

Pour pallier à ces deux artefacts, on a préféré utiliser pour nos mesures un spec-

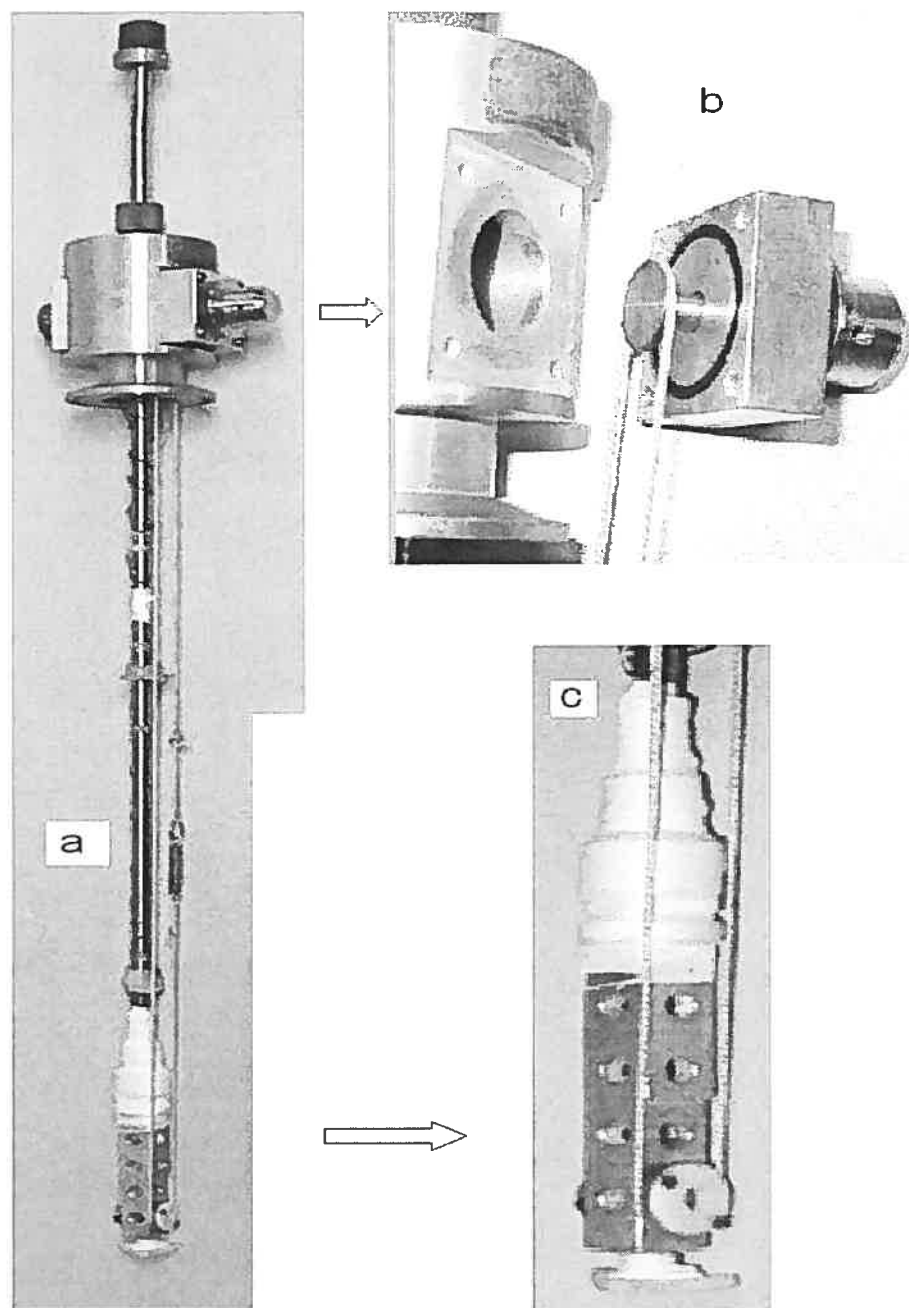


FIG. 3.2: Dispositif de porte échantillon utilisé dans les mesures de polarisation de la PL. (a) : photo du porte échantillon monté sur la tige ; (b) : poulie située en haut de la tige avec le fil d'entraînement ; (c) : vue en gros plan du porte échantillon.

tromètre à transformée de Fourier qui ne contient pas de réseau. Aussi, pour éviter de faire tourner le cube polariseur, on a conçu un système de porte échantillon qui nous a permis de faire tourner l'échantillon à l'intérieur du cryostat.

Sur la figure 3.2 on a présenté une photo du porte échantillon monté sur la tige. L'échantillon est fixé sur le porte échantillon à l'aide d'une rondelle de téflon contenant un trou percé en son centre qui délimite la zone sondée par le faisceau laser. Deux poulies l'une sur le porte échantillon et l'autre en haut de la tige sont reliées par un fil qui joue le rôle d'une courroie et permet de faire tourner l'échantillon. Un petit ressort inséré entre les deux bouts du fil lui assure une tension suffisante pour entraîner les deux poulies. Malgré son principe primitif, ce système est efficace et fonctionne très bien à des températures aussi basses que 5 K. En procédant ainsi on espère réduire au maximum l'influence du système de mesure et les erreurs qu'il peut induire sur nos mesures.

3.2 Absorption optique

Cette technique est largement utilisée dans la caractérisation des semi-conducteurs. Son principe consiste à soumettre l'échantillon à une radiation lumineuse qui excite les électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction, pourvu que l'énergie des photons soit supérieure au gap du matériau. L'absorption est un préalable à tout autre phénomène de relaxation et d'émission. En pratique la radiation utilisée est une source de lumière blanche qu'on focalise sur l'échantillon (généralement côté substrat). Le coefficient d'absorption est déterminé à partir du rapport entre l'intensité transmise et incidente I/I_0 . Généralement, les structures quantiques (telles que les PQs et les SRs), sont déposées sur un substrat, I_0 dans ce cas est l'intensité transmise par le substrat, autrement dit, une mesure d'absorption sur le substrat seul est nécessaire pour pouvoir l'isoler de celle de la couche d'intérêt.

Aussi, l'absorption est une technique qui donne accès directement à la densité d'état et les forces d'oscillateurs. Comme on va le voir dans le paragraphe suivant, le spectre d'absorption est semblable à celui de la PLE mais avec une différence fondamentale qui réside dans le fait que l'absorption ne dépend pas des phénomènes de relaxation. Dans les structures quantiques comme les PQs simples, la faiblesse de l'épaisseur de la couche du puits rend son absorption très petite et par conséquent difficile à détecter, dans ce cas, on voit essentiellement l'absorption de la barrière. Ce problème peut être surmonté en faisant croître des structures plus épaisses comme les MPQ. La mesure d'absorption peut aussi, dans certain cas, nous renseigner sur la pureté et la qualité d'un matériau semi-conducteur. En effet, lorsque le matériau ne contient pas beaucoup de défauts et a une faible teneur en impuretés, son spectre d'absorption, à basse température, contient généralement d'intenses pics d'absorption excitoniques.

3.3 Excitation de la photoluminescence

Avec l'arrivée de nouvelles sources de laser qui permettent de varier la longueur d'onde de façon continue tel que le laser Titane-Saphir, une nouvelle technique de spectroscopie optique est rendue plus facile. Cette technique est connue sous le nom de l'excitation de la photoluminescence (PLE). Son principe consiste à faire varier l'énergie d'excitation tout en gardant le spectromètre fixe sur une longueur d'onde où on détecte la variation de l'intensité de la PL. On peut ainsi suivre l'évolution de la luminescence d'une raie particulière avec l'excitation des différents états de la bande de valence. En pratique on s'arrange pour que la détection soit assez éloignée (~ 10 meV) de l'excitation afin que celle-ci ne vienne s'ajouter à la PL. Cette technique est devenue très populaire dans l'étude de l'absorption des couches minces déposées sur des substrats opaques. En effet, pour pouvoir faire des mesures d'absorption sur de tels échantillons il faut enlever le substrat, une opération difficile et qui risque d'endommager la couche mince. Dans ce cas, la PLE est prise comme une autre alternative, vue que son spectre est très semblable à celui de l'absorption. Dans les structures à PQs, la PLE est la seule technique capable de déterminer la structure des niveaux énergétiques des porteurs (niveaux trous lourds hh et trous légers lh). En effet, étant donnée que l'épaisseur constituant le puits est très faible (quelques monocouches), sa contribution au spectre d'absorption est pratiquement indécélable et le spectre d'absorption de l'échantillon se résume à celui du substrat. Aussi, par la mesure des positions spectrales des résonances trous lourds et trous légers présentes dans le spectre de PLE et moyennant un modèle théorique de calcul approprié, on peut estimer l'épaisseur de la structure quantique. Cette technique est l'un des outils qu'on a utilisée dans notre étude pour estimer l'épaisseur des PQs que constituent nos échantillons. Comme nous l'avons signalé précédemment, le spectre de la PLE est très similaire à celui de l'absorption, mais il existe parfois des différences importantes entre les deux. En effet, les transitions optiques observées dans le spectre d'absorption ne sont pas toutes radiatives et, par conséquent, les transitions non

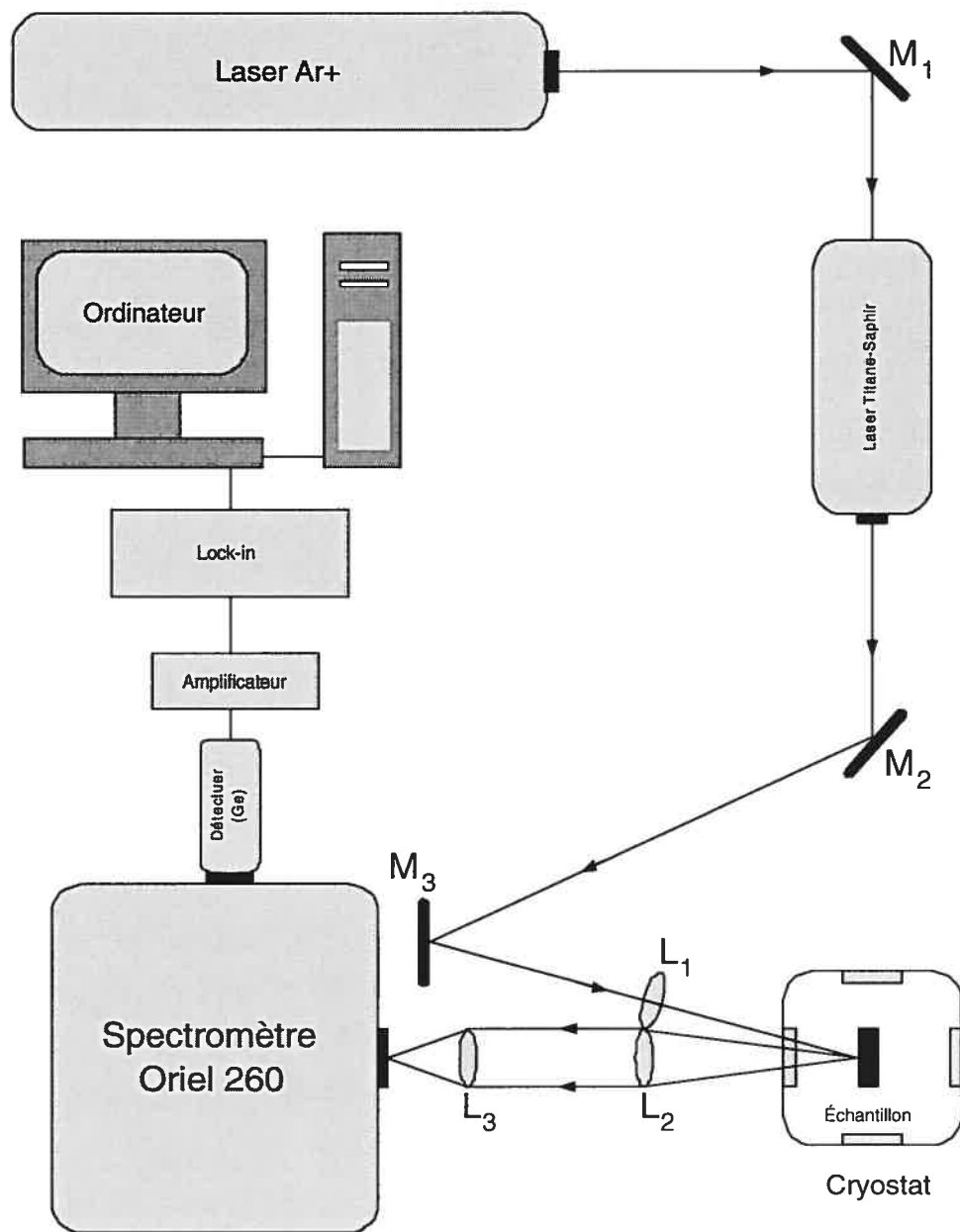


FIG. 3.3: Schéma du dispositif expérimental utilisé dans les mesures de la PLE.

radiatives ne sont pas observables dans la PLE. Aussi, lorsque l'énergie d'excitation résonne avec les niveaux excités d'une impureté hydrogénoïde et que la détection correspond à la transition entre le niveau fondamental de l'impureté et la bande de valence, la PLE donne un signal important, ce qui n'est pas le cas avec l'absorption.

Dans la figure 3.3 on a représenté le schéma du montage expérimental utilisé dans les mesure de PLE. La pièce maîtresse dans un montage de mesure de PLE est bien sûr le laser Titane-Saphir qui est indispensable, puisque, c'est l'un des rares lasers qui permettent de faire varier la longueur d'onde de façon continue. Pour pouvoir fonctionner ce laser est pompé par un laser Ar^+ en mode multilignes avec une puissance maximale de 15 W. L'émission du laser Titane-Saphir provient d'un cristal de saphir dopé au titane. Son émission est une bande large qui s'étale de 830 à 1040 nm avec une puissance maximale de 600 mW. La sélection des longueurs d'onde se fait à travers une lame biréfringente qu'on fait tourner grâce à un moteur pas à pas. Pour maintenir la puissance constante pendant le balayage de la longueur d'onde, chose primordiale dans la mesure de PLE, on s'arrange pour qu'une partie du faisceau laser émis par le laser Titane-Saphir soit captée par une photodiode qui renvoie un signal électrique dans une boucle de contre réaction permettant ainsi d'ajuster la puissance de pompage. Le signal de PL est focalisé par un jeux de lentilles (L_2 , L_3) sur la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau d'Oriel 260 ayant une distance focale de 25 cm et un réseau de 1200 l/mm, ce qui lui donne une résolution spectrale de 0.2 nm (~ 0.3 meV). La lumière dispersée par le spectromètre est ensuite dirigée vers un détecteur de Germanium refroidi à l'azote liquide et finalement traitée par un ordinateur.

3.4 Diffusion Raman

Des décennies après sa découverte, l'effet Raman [98] a donné naissance à une technique la plus versatile parmi toutes les techniques de caractérisation optique basées sur les excitations élémentaires de la matière. Les domaines où cette technique est sollicitée ne cessent d'augmenter avec l'évolution des différentes branches de la science des matériaux. Deux facteurs importants différencient la spectroscopie Raman des autres techniques de caractérisation optique. Le premier vient de la faiblesse du signal Raman par rapport à l'intensité des autres signaux qui l'accompagnent.

Le deuxième facteur est que le signal Raman a une position spectrale très proche de la raie laser (5 à 250 meV) dont l'intensité est $\approx 10^6$ fois plus intense. Par conséquent, au faible signal Raman vient s'ajouter un important bruit de fond dû à la diffusion Rayleigh. Les mesures Raman exigent, donc, une bonne optimisation du système optique et un excellent système de détection. Aussi, dans la grande majorité des expériences Raman des mesures de polarisation s'imposent et sont étroitement liées à l'orientation cristallographique de l'échantillon. En effet, la diffusion Raman a la particularité d'être très sensible à l'orientation de l'échantillon et, par conséquent, pour l'obtention et l'analyse des spectres Raman en polarisation il y a certaines règles de sélection à respecter et il faut prendre soin de se mettre dans la bonne configuration. Pour cela il faut, donc, disposer d'un moyen pour pouvoir polariser au besoin la lumière incidente et diffusée et un système précis pour orienter l'échantillon.

Par ailleurs, dans la plupart des mesures Raman on utilise des sources d'excitation laser émettant dans le visible ou l'ultraviolet. La raison est que l'intensité de la diffusion Raman augmente rapidement avec la fréquence d'excitation et varie selon la relation [99] :

$$I(\omega_L) \propto \omega_S^4 |\hat{\mathbf{e}}_S \cdot \mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{e}}_L|^2 \left| \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{(E_\alpha - \hbar\omega_L)(E_\beta - \hbar\omega_S)} \right|^2 \quad (3.1)$$

où ω_L et ω_S sont les fréquences de la lumière incidente et diffusée respectivement ; $\hat{\mathbf{e}}_S$ et $\hat{\mathbf{e}}_L$ leurs vecteurs de polarisation ; \mathbf{R} est le tenseur associé à la diffusion Raman et

E_α et E_β sont les états excitoniques intermédiaires impliqués dans la diffusion. Néanmoins, il y a certains avantages à travailler dans l'infrarouge. En effet, le phénomène de fluorescence qui des fois prend le dessus sur le signal Raman, provient souvent d'une résonance avec les états électroniques. Ces états ont des énergies de résonance qui tombent beaucoup plus dans le visible et l'ultraviolet que dans l'infrarouge.

Dans la figure 3.4 on a représenté le schéma du dispositif expérimental utilisé dans les mesures Raman. L'excitation est assurée par la ligne 514.5 nm d'un laser Ar^+ qui peut fournir en mode monoligne quatre autres raies principales avec des longueurs d'ondes de 457.9, 476.5, 488.0 et 496.5 nm avec une puissance maximale de l'ordre de 4.5 W. Après sa filtration de ses raies plasma à l'aide d'un filtre à prisme, le faisceau laser est dirigé par un jeu de miroir M_1 et M_2 sur une lentille L_1 qui le focalise sur l'échantillon sur une surface d'environ $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Pour éliminer la diffusion Raman provenant de l'air qui peut masquer le signal Raman de la couche d'InAs, les échantillons ont été montés dans un cryostat sous atmosphère d'hélium muni d'un dispositif de rotation qui permet leur orientation. La lumière émise par l'échantillon est collectée par deux lentilles L_2 et L_3 qui la focalisent sur la fente d'entrée d'un spectromètre 1-m à double réseaux qui permet d'avoir, dans la plage spectrale qui nous intéresse (entre 200 et 360 cm^{-1}) une résolution proche de 0.2 cm^{-1} . La polarisation de la lumière émise est assurée par un cube polariseur qui permet de polariser le signal Raman dans une direction parallèle (configuration $z(x, x)\bar{z}$) ou perpendiculaire (configuration $z(x, y)\bar{z}$) à celle du faisceau laser. Pour pallier à l'effet de polarisation du spectromètre U1000 dû à la sensibilité anisotrope de ses réseaux, une lame dépolarisante est installée derrière le cube polariseur. Après sa dispersion par les deux réseaux du spectromètre, le signal est détecté par une caméra CCD refroidie à l'azote liquide et finalement traité par un ordinateur.

Les mesures Raman ont été effectuées à la température de la pièce ($\simeq 300 \text{ K}$) dans la géométrie de rétrodiffusion. Les deux configurations de polarisation parallèle $z(x, x)\bar{z}$ et croisée $z(x, y)\bar{z}$ ont été employées, avec l'axe z parallèle à la direction de croissance [001], tandis que x et y sont dans le plan de la couche et correspondent

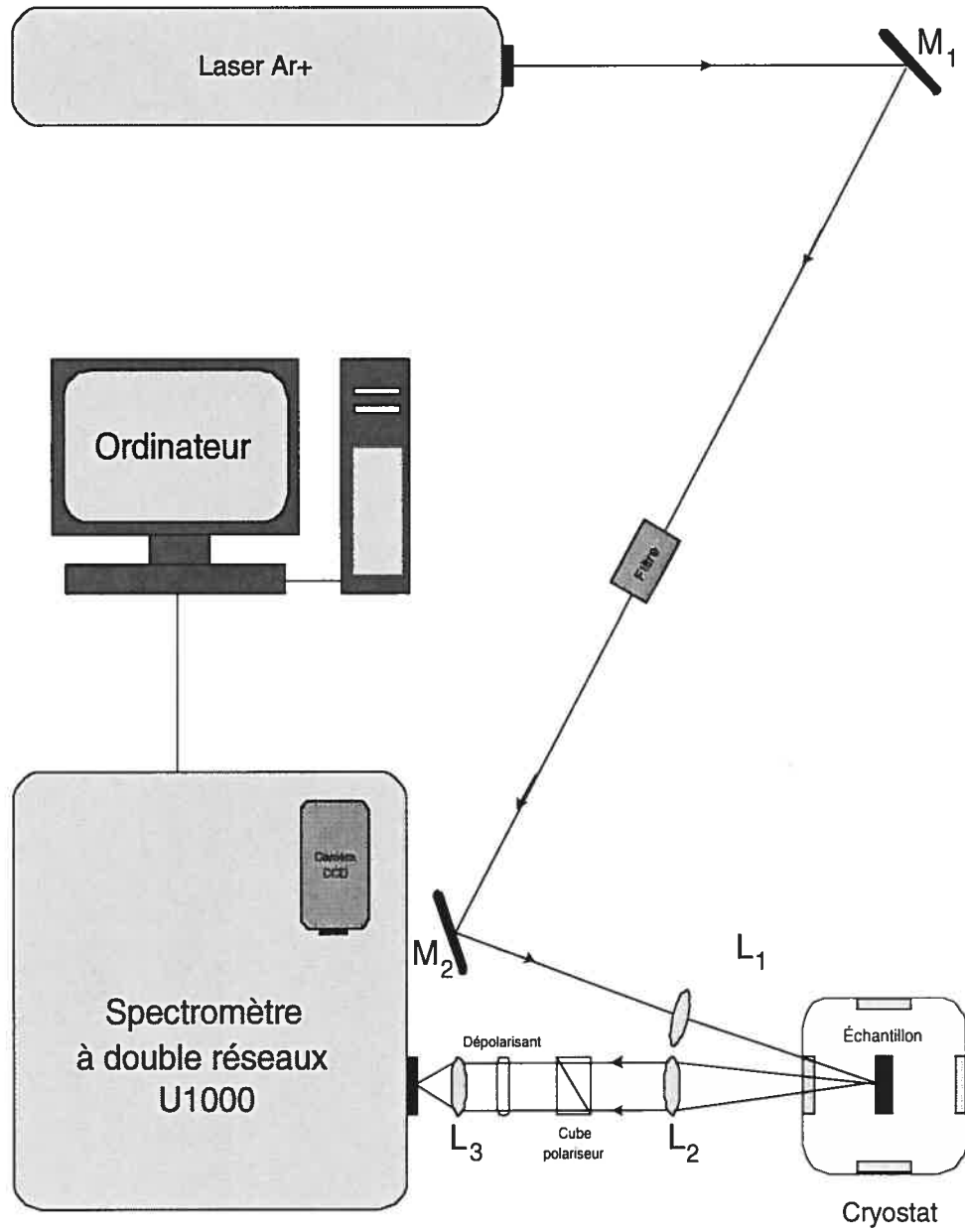


FIG. 3.4: Schéma du dispositif utilisé dans les mesures de diffusion Raman.

aux directions [100] et [010] respectivement. La puissance d'excitation était de 500 mW ce qui correspond à une densité de 125 W/cm^2 . Enfin, le temps d'acquisition des spectres varie entre 45 et 60 min.

Enfin pour obtenir un bon calibrage de la longueur d'onde et corriger les petites dérives qui peuvent se produire pendant le mouvement du spectromètre, de très étroites lignes plasma du laser Ar^+ , présentes dans les spectres enregistrés, ont été utilisées.

3.5 Échantillons

Les échantillons étudiés ici ont été fabriqués à l'École Polytechnique de Montréal en utilisant la technique d'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques connue sous l'acronyme (MOCVD). Le procédé de croissance consiste à déposer une couche tampon d'InP de 100 nm d'épaisseur sur un substrat d'InP orienté selon le plan (100) semi isolant et dopé avec du fer, suivi de quelques MC d'InAs et terminé par le dépôt d'une couche chapeau d'InP de 30 nm. L'appareillage de croissance est équipé d'un système de valves contrôlées par ordinateur qui assure une commutation rapide entre les différentes tubulures par lesquelles transitent les différents constituants gazeux. Une description détaillée de cet équipement expérimental se trouve dans la référence [100]. Les composés organométalliques Trimethylindium (TMI), tertiarybutylarsine (TBA), et tertiarybutylphosphine (TBP) ont été utilisés comme source de matériaux pour la croissance, et l'hydrogène gazeux H_2 purifié comme gaz porteur. Les débits de TMI et de TBA ont été maintenus à 35 sccm et à 10 sccm, respectivement. Lors de le dépôt de la couche tampon et chapeau d'InP, la pression du réacteur est maintenue à 160 torr et le débit du TBP 30 sccm. Pour tous les échantillons la température du substrat était fixée à 600 °C. Pendant la croissance de la couche d'InP, la température de croissance est abaissée de 600 à 500 °C en 90 s ($\sim 1 \text{ °C/s}$) où approximativement les 20 dernières MC d'InP d'un total de 330 MC que contient la couche tampon ont été déposées à 500 °C.

L'épaisseur nominale de la couche d'InAs d_{erd} du puits a été déterminée en

simulant les courbes de diffraction HR-XRD des échantillons avec les équations de Tagaki-Taupin sur la théorie de diffraction dynamique. La simulation est réalisée à l'aide d'un logiciel de Philips développé par P. F. Fewster [101] qui permet de simuler des conditions de diffractions similaires à celles rencontrées lors de la prise des mesures. La méthode consiste à faire une première simulation en se basant sur des paramètres déduits des conditions de croissances. Ensuite en modifiant l'un des paramètres, on répète l'opération en essayant de minimiser les écarts entre la simulation et la courbe expérimentale. La figure 3.5 montre un exemple de cette simulation obtenue pour l'échantillon 199 ayant une épaisseur de puits égale à 1.34 MC, pour la clarté les deux courbes ont été translatées verticalement l'une par rapport à l'autre. Les courbes expérimentales ont été obtenues en effectuant des balayages $\omega - 2\theta$ (004) dans la configuration dite de triple-axes par diffraction de rayon-X à haute résolution. L'instrument utilisé était un diffractomètre HRD de Philips avec un détecteur à triple-axe et un monochromateur à quatre cristaux de germanium en mode Ge(220). Quand elle est comparée avec la configuration plus standard à cinq cristaux (receiving slit), la configuration à axes-triples, qui implique sept cristaux, améliore de manière significative la résolution angulaire autour des pics de Bragg. Avec cette technique l'incertitude sur l'épaisseur d'InAs est estimée à environ 1 Å, soit de l'ordre de 1/3 MC.

La variation de l'épaisseur de la couche d'InAs mesurée par HR-XRD en fonction du temps de dépôt de l'InAs est représentée dans la figure 3.6. Cette représentation révèle deux plages avec des vitesses de croissance différentes, 0.11 MC/s pour un temps de dépôt t_c inférieur à 8 s ($d_{InAs} \leq 1.76$ MC) et 0.34 MC/s pour des t_c plus grands. L'interprétation de ce résultat demanderait une étude des mécanismes de croissance et de caractérisation par RX, ce qui dépasse de loin le cadre de ce travail. Cependant, sans tomber dans une spéculation, on peut dire que ce changement dans la vitesse de croissance est sans doute relié à un changement dans le mode de croissance de couche.

Avant de terminer cette section je tiens à souligner que la croissance de tous les

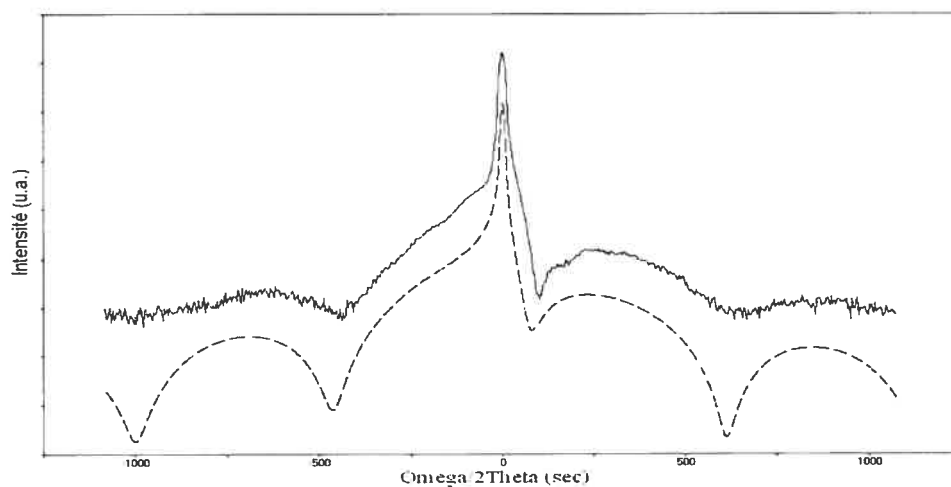


FIG. 3.5: Courbe de diffraction HR-XRD (004) obtenu sur l'échantillon 199 (1.34 MC), (ligne continue) : courbe expérimentale; (ligne discontinue) : courbe simulée qui a été décalée vers le bas pour des raisons de clarté.

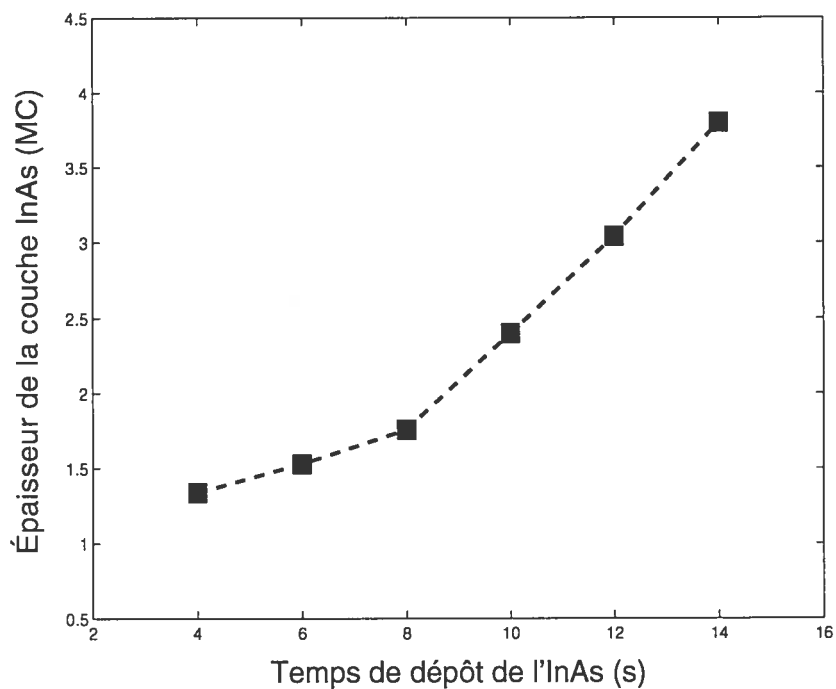


FIG. 3.6: Variation de l'épaisseur de la couche d'InAs des différents échantillons mesurée par HR-XRD en fonction du temps de dépôt de l'InAs.

TAB. 3.1: Temps de croissance de la couche d'InAs avec son épaisseur et celle de la couche d'encapsulation (Cap) mesurées par HR-XRD. Pour les échantillons 206, 207 et 210, cette dernière n'a pas été mesurée et devrait être proche des valeurs indiquées.

Ech	t_{InAs} (s)	e_{InAs}^{XRD} (MC)	e_{Cap}^{XRD} (nm)
199	4.0	1.34	36.5
200	6.0	1.53	34.5
204	8.0	1.76	37.5
205	10.0	2.40	-
206	12.0	3.04	-
207	14.0	3.80	-
210	6.5	2.40	-

échantillons étudiés ici ainsi que les mesures et la caractérisation par RX ont été réalisés par D. Frankland sous la direction du Professeur R. A. Masut de l'École Polytechnique de Montréal.

3.5.1 La couche d'encapsulation

Les premiers échantillons tels qu'ils ont été crus contenaient une couche chapeau ayant une épaisseur d'environ 100 nm qui est une épaisseur standard pour ce type d'échantillons de PQs InAs/InP. Malgré de nombreuses mesures dans lesquelles la sensibilité du montage optique a été optimisée à son maximum et en utilisant différentes densités d'excitation, on n'a pu détecter d'activité Raman dans la région de l'InAs qui nous intéresse. La raison réside d'une part à l'extrême faiblesse du signal Raman et d'autre part à la forte absorption que subit ce dernier à l'intérieur

de l'échantillon quand il traverse les 100 nm d'InP de la couche chapeau. Dans de telles conditions, il était donc évident de penser à réduire l'épaisseur de la couche chapeau à une valeur qui soit à la fois aussi petite que possible pour absorber le moins de signal Raman et assez épaisse pour pouvoir garder les porteurs suffisamment confinés à l'intérieur du puits. Dans ce but, on a effectué une série de tests par attaque chimique sur l'épaisseur du cap. Après plusieurs tests à l'aide d'une solution diluée d'acide sulfurique $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ avec les proportions de 4 : 1 : 1 et des mesures conjointes de diffusion Raman et de PL nous avons pu obtenir une valeur pour cette épaisseur qui se situe autour de 30 nm. Par la suite tous les échantillons crus ultérieurement ont été couverts par une couche chapeau d'épaisseur très proche de cette valeur (voir dans Tab. 3.1).

3.5.2 Traitement des spectres Raman

Comme il a été déjà mentionné dans le paragraphe (3.4), l'intensité du signal Raman est très faible comparativement aux signaux qui l'accompagnent comme la diffusion Rayleigh du faisceau laser et le signal de la PL. Dans le cas d'un PQ, à cette difficulté, vient s'ajouter le signal du substrat et l'extrême faiblesse du signal Raman provenant de la couche d'InAs, car, il ne faut pas oublier qu'on a affaire ici à des couches d'InAs ultra-minces atteignant jusqu'à une MC d'épaisseur enfouie dans de l'InP massif contenant plusieurs milliers de MC. A titre de comparaison, dans un PQ InAs/InP contenant 2 MC d'InAs l'intensité du signal Raman provenant de l'InAs est d'environ 20 fois plus petite que celle de l'InP (voir fig. 3.7). Cette particularité du signal Raman nous a incité à faire, avant toute analyse de données, un traitement préliminaire sur nos spectres bruts.

Ainsi, pour pouvoir isoler le signal Raman provenant de la couche d'InAs, on a pris le soin de prendre un spectre Raman du substrat d'InP (001) dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons PQs. Le spectre Raman provenant de la couche d'InAs est ensuite obtenu en soustrayant le spectre du substrat de celui de l'échantillon (fig 3.7). Enfin, pour normaliser nos spectres Raman, l'in-

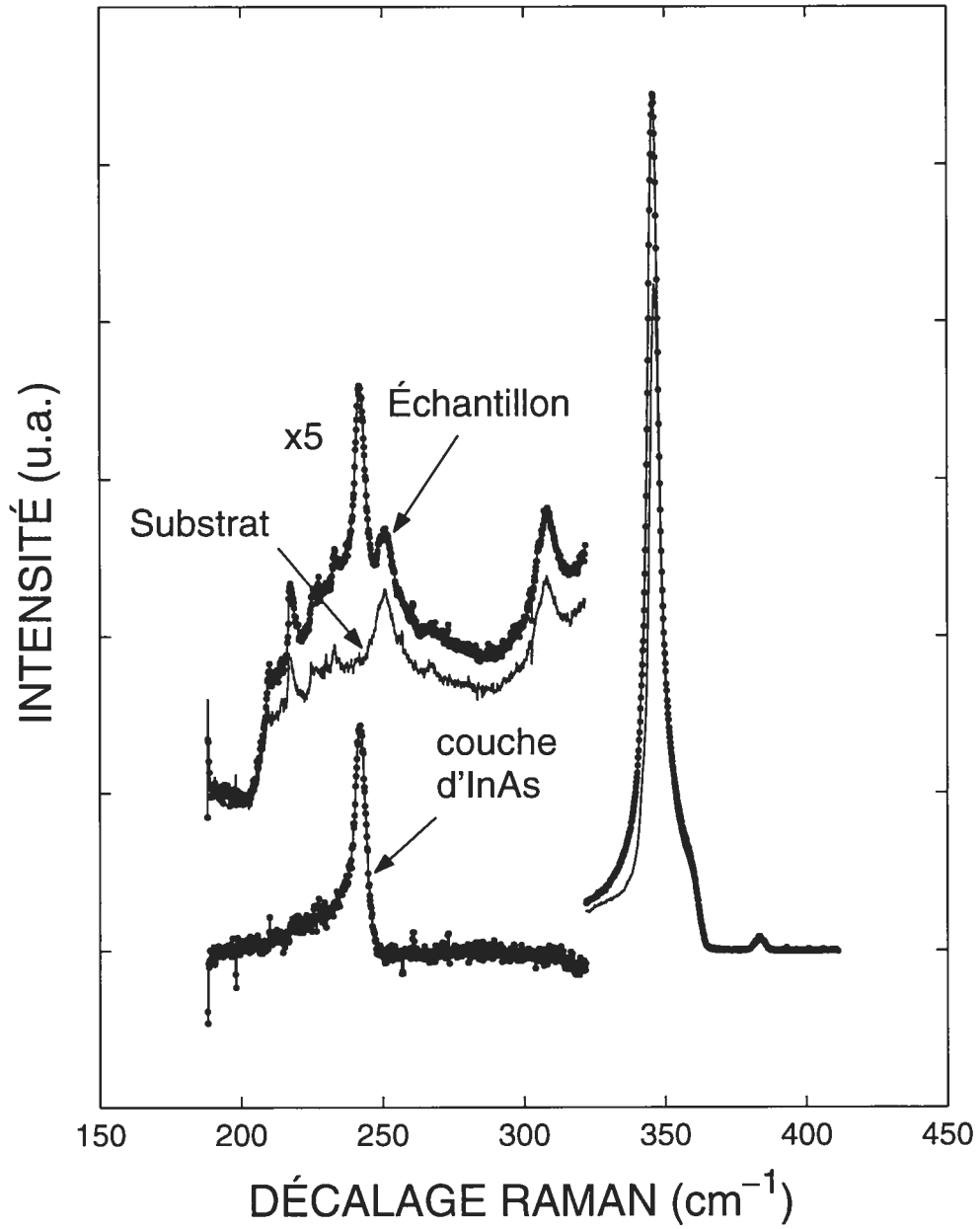


FIG. 3.7: Spectres Raman d'un échantillon de PQ InAs/InP, du substrat InP et de la couche InAs. Le spectre de la couche d'InAs est obtenu en soustrayant le spectre du substrat de celui de l'échantillon.

tensité du pic Raman des phonons optiques longitudinaux LO de l'InP pris dans la configuration $z(x, y)\bar{z}$ a été utilisée comme facteur de normalisation par lequel sont divisés les spectres Raman de tous les échantillons.

CHAPITRE 4

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES PHONONS OPTIQUES CONFINÉS

4.1 Introduction

Dans les structures à dimensionnalité réduite telles que les PQs et les SRs, quand les courbes de dispersion des phonons optiques dans les deux matériaux constituant le PQ ne se couvrent pas (ce qui est le cas pour le système InAs/InP), la vibration générée dans le puits ne peut pas se propager dans la barrière et par conséquent, les phonons sont dans ce cas confinés dans le puits. Ce confinement provoque une diminution dans la fréquence des modes LO. En plus, quand la couche est soumise à une contrainte, la fréquence subit un déplacement vers les hautes ou faibles énergies selon que la contrainte est compressive ou tensile respectivement [85].

L'observation des modes confinés de phonons optiques longitudinaux LO a été rapportée dans plusieurs études sur la diffusion Raman effectuées sur des SRs et des PQs [85, 102, 103]. Dans la majorité de ces travaux, le puits est constitué d'une couche relativement épaisse contenant plusieurs MC (≥ 4 MC). La plupart de ces études ont montré que les fréquences des phonons optiques confinés, ayant le vecteur d'onde K le long de la direction de croissance z , s'ajustent bien à la courbe de dispersion du matériaux volumique pour les faibles valeur du vecteur effectif K_m . Ce dernier, peut prendre autant de valeurs discrètes que le nombre de MC contenues dans le puits. Par contre, pour les grandes valeurs de K_m , on observe souvent une certaine différence entre les fréquences mesurées et calculées [81, 87, 104, 105].

Seulement quelques travaux ont été publiés sur l'observation des phonons optiques confinés dans des PQs d'InAs/InP [106, 78, 107, 108]. Ceci est dû essentiellement au manque de données expérimentales complètes sur le spectre des phonons dans le matériau InAs. En effet, seulement la diffusion Raman et de neutrons permet la détermination expérimentale de la courbe de dispersion des phonons. La condition de conservation du moment (vecteur d'onde) dans une diffusion Raman fait

qu'avec la spectroscopie Raman on ne peut sonder que les excitations situées autour du point Γ ($K \simeq 0$). D'autre part, la spectroscopie de neutrons n'est pas commode pour l'InAs, étant donné que ce matériau possède un grand coefficient d'absorption pour le faisceau neutrons [77], ce qui empêche toute obtention de signal suffisamment intense pour être mesurable. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de travaux qui traitent le calcul de la courbe de dispersion de l'InAs volumique contraint, ceci constitue l'une des motivations pour nous d'utiliser la méthode *ab initio* pour calculer la courbe de dispersion de l'InAs volumique en tenant compte de l'effet de la contrainte.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats d'une étude par diffusion Raman qu'on a effectué sur un ensemble d'échantillons constitués de PQs ultra-minces d'InAs/InP dont l'épaisseur nominale du puits varie entre 1 et 4 MC. Cette étude nous a révélé que la fréquence mesurée des phonons optiques confinés (LO_m) ne suit pas la courbe de dispersion de l'InAs volumique comme le prévoit le modèle standard de phonons confinés quand on utilise la valeur usuelle $\delta = 1$. En outre, quand l'épaisseur du puit est inférieure à trois MC notre étude a révélé un résultat inattendu et tout à fait nouveau sur les fréquences des modes confinés qui, dans ce cas, ne prennent pas les valeurs discrètes imposées par le confinement mais semblent varier de façon continue. Aussi l'étude a montré que les fréquences observées pour les phonons confinés sont en bon accord avec celles calculées directement par la méthode *ab initio* basée sur la théorie de la densité fonctionnelle. Ceci indique qu'il y a une importante pénétration de la vibration de la couche d'InAs dans la barrière d'InP et que les fluctuations à petite échelle de l'épaisseur du puits peuvent aussi influencer les modes vibratoires des phonons au point de les faire écarter de celles correspondant à des couches complètes.

4.2 Mesures de diffusion Raman

Les figures 4.1. et 4.2. contiennent les spectres Raman des échantillons étudiés pris à la température de la pièce (300 K) avec la raie 514.5 nm d'un laser Ar⁺. Pour chaque échantillon deux spectres ont été pris, l'un dans la configuration croisée $z(x, y)\bar{z}$, où on s'attend à voir uniquement les modes impairs des phonons optiques confinés, et l'autre dans la configuration parallèle $z(x, x)\bar{z}$ ($x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$) où les modes pairs sont observés.

La première remarque qu'on peut faire sur ces figures, c'est qu'à l'exception des spectres des échantillons 206 et 207, tous les autres spectres Raman pris dans la configuration $z(x, y)\bar{z}$ sont dominés par un seul pic plus ou moins étroit. D'autre part, on peut voir aussi que tous les pics Raman présentent une certaine asymétrie dont on va essayer par la suite d'expliquer l'origine.

Dans le but de déterminer exactement la position et la largeur des pics observés dans les spectres des différents échantillons, on a utilisé la méthode des moindres carrées pour ajuster nos données expérimentales à l'expression 2.28 (voir dans la section 2.5) ce qui nous a permis d'extraire les paramètres importants qui nous intéressent, soient $1/q$, ω_{BWF} et Γ .

La fonction proposée, comme on peut le voir dans la figure 4.3, reproduit bien le profil des spectres des différents échantillons. Le tableau 4.1 contient les paramètres optimisés des différents pics Raman observés. Comme on peut s'y attendre, les grandes valeurs du paramètre $1/q$ correspondent aux échantillons 199, 200 et 204. En effet, ces échantillons constituent les PQs les plus minces de toute la série d'échantillons étudiées et par conséquent le recouvrement entre les états discrets et continus y est très fort.

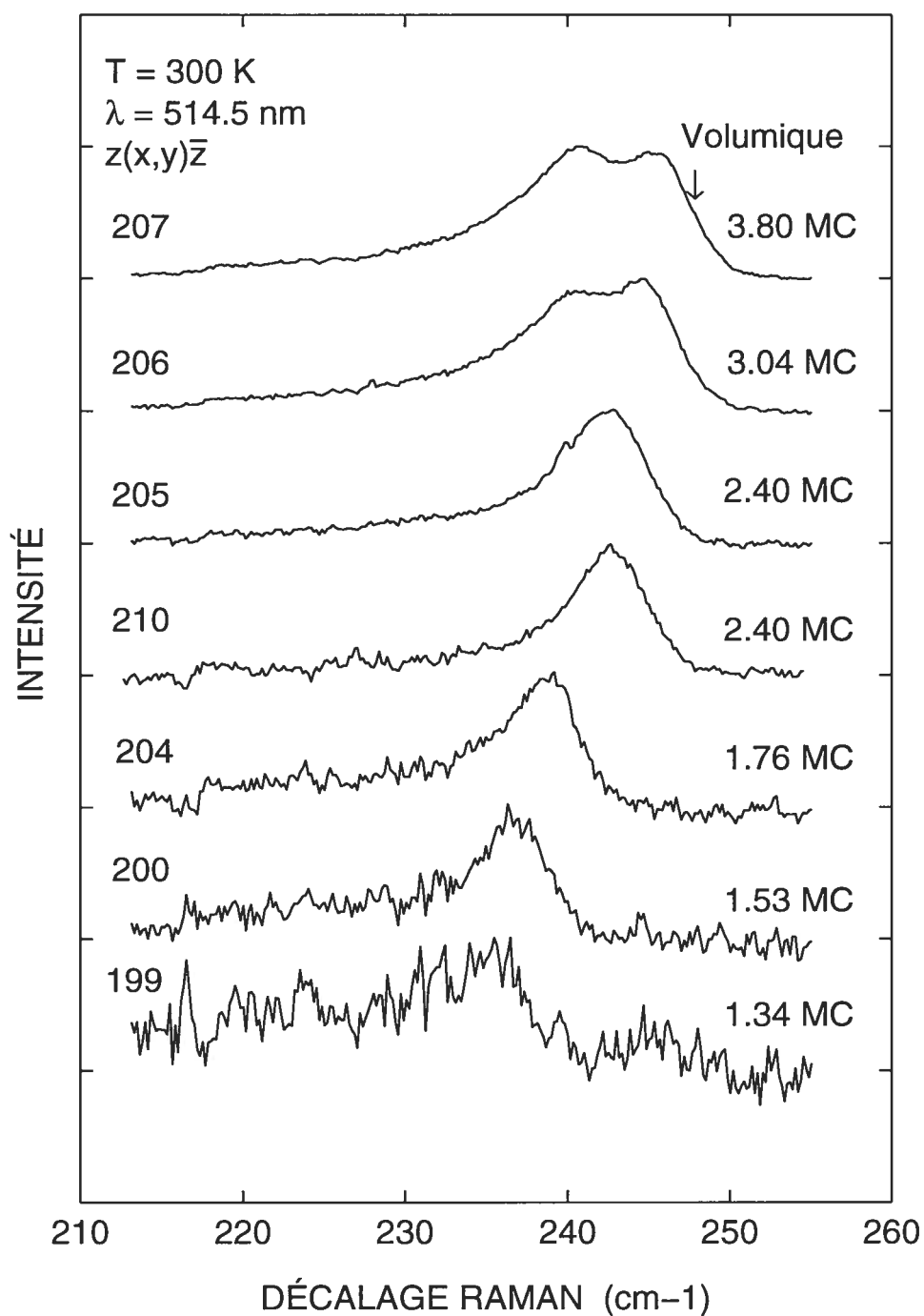


FIG. 4.1: Spectres Raman des différents échantillons étudiés pris à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation était 514,5 nm et les spectres ont été enregistrés dans la configuration $z(x,y)\bar{z}$. Les nombres à droite correspondent aux épaisseurs de la couche d'InAs mesurées par HR-XRD.

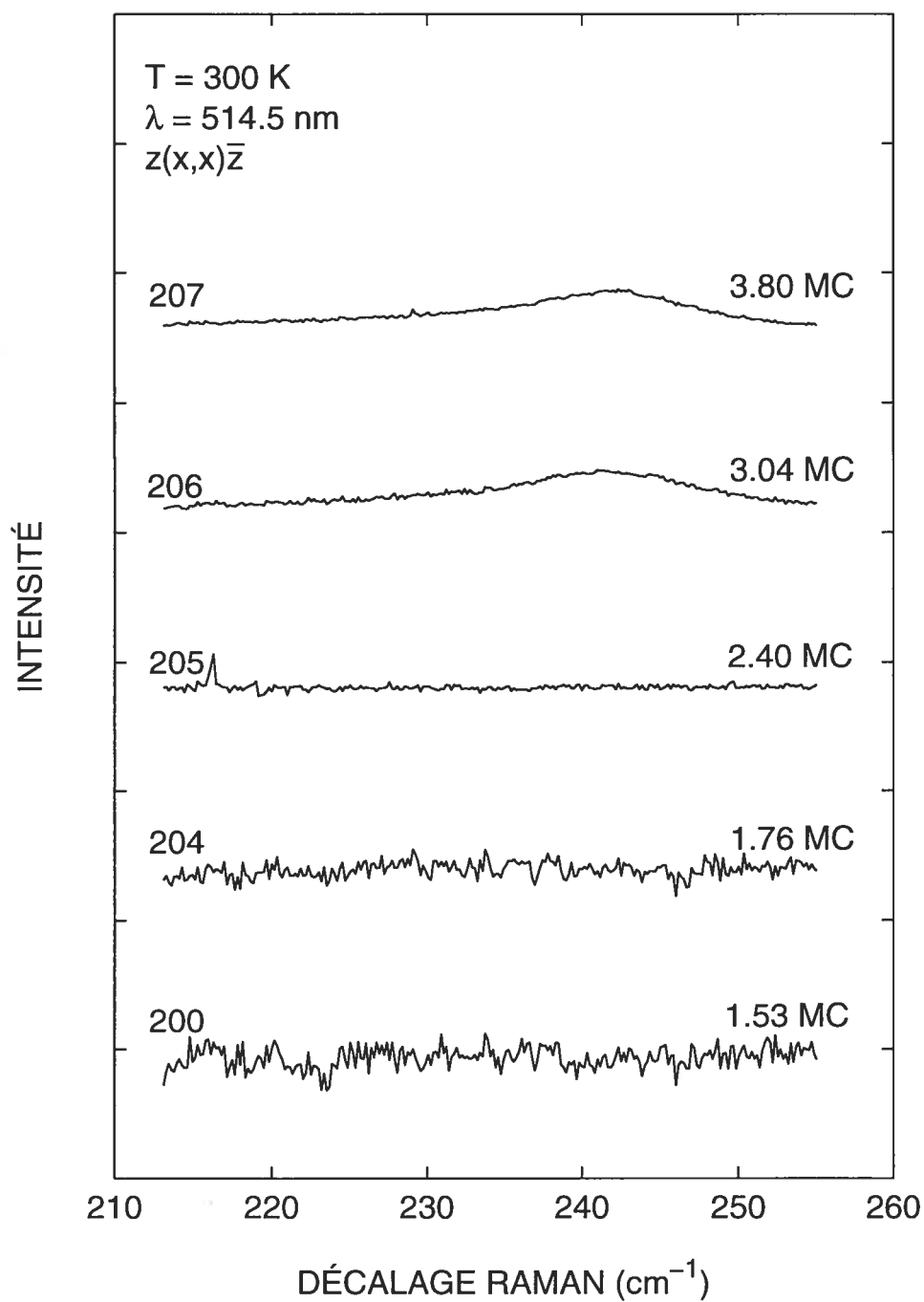


FIG. 4.2: Spectres Raman des différents échantillons étudiés pris à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation était 514,5 nm et les spectres ont été enregistrés dans la configuration $z(x,x)\bar{z}$ et reproduits à la même échelle que sur la figure 4.1

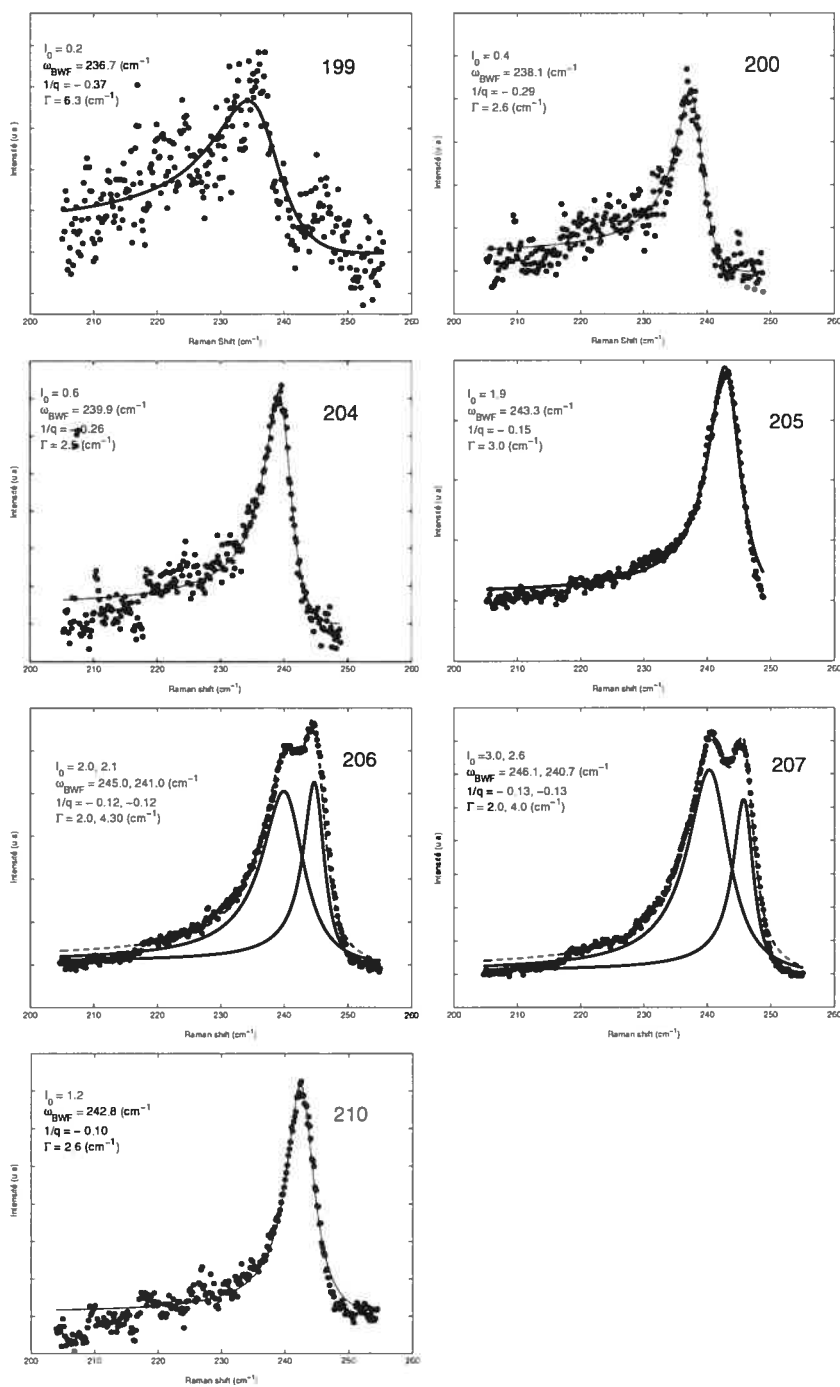


FIG. 4.3: Spectres Raman des différents échantillons pris à la température ambiante (300 K). Les courbes continues ont été obtenues à partir de l'Eq. 2.28 en utilisant les paramètres du tableau 4.1.

TAB. 4.1: Épaisseur HR-XRD de la couche d'InAs et paramètres d'optimisation, par une forme de BWF, des différents pics observés dans les spectres Raman des échantillons étudiés.

Échantillon	$d_{XRD} \pm 0.15$ (MC)	ω_{BWF} (cm^{-1})	$1/q$	Γ (cm^{-1})
199	1.34	236.7	-0.37	6.3
200	1.53	238.1	-0.29	2.6
204	1.76	239.9	-0.26	2.5
210	2.40	242.8	-0.10	2.6
205	2.40	243.3	-0.15	3.0
206	3.04	245.0	-0.12	2.0
		241.0	-0.12	4.0
207	3.80	246.1	-0.13	2.0
		240.7	-0.13	4.0
ALE32	6.00	247.1		

4.3 Calcul *ab initio*

La méthode *ab initio* permet le calcul direct des fréquences des modes confinés LO_m sans passer par la courbe de dispersion de l'InAs et par conséquent présente l'avantage de n'utiliser aucun paramètre ajustable. Ainsi, ce calcul va nous permettre de mettre en évidence les résultats du modèle standard et de s'affranchir en même temps des limitations propre à ce modèle. Aussi, comme on l'a déjà mentionné précédemment, le manque de données expérimentales complètes sur le spectre des phonons dans le matériaux InAs, nous a motivé à entreprendre des calculs par la méthode *ab initio* de la courbe de dispersion de l'InAs volumique en tenant compte de l'effet de la contrainte. A notre connaissance c'est la première fois qu'un tel calcul est fait. Ceci est d'une grande importance pour notre travail sur la diffusion Raman. En effet, la méthode *ab initio*, qui a fait ses preuves depuis longtemps et connue pour la précisions de ses résultats, va nous permettre de bien estimer l'effet de la contrainte sur la fréquence des phonons en différents points de la courbe de dispersion qui n'est pas forcément constant. Par là, je fais référence à des travaux antérieurs [78, 106] sur la diffusion Raman par des phonons LO dans des PQs d'InAs/InP où on a supposé que l'effet de la contrainte est indépendant du vecteur d'onde k . Dans ces études, on a translaté la courbe de dispersion de l'InAs volumique, tirée de la référence [109], de 10 cm^{-1} vers les hautes fréquences pour tenir compte de l'effet de la contrainte. Le calcul *ab initio* a montré qu'effectivement la fréquence des phonons optiques dont le vecteur d'onde $k \simeq 0$ augmente d'une valeur $\Delta\omega \simeq 10 \text{ cm}^{-1}$, par contre cette augmentation est un peu plus grande quand on se déplace vers les grandes valeurs de k . Ici, il faut noter aussi que c'est dans cette région (grandes valeurs de k) qu'on observe souvent une différence entre les fréquences mesurées des modes confinés et celles prédites par le modèle standard de phonons confinés. Nous allons voir par la suite dans la discussion que même si on dispose de la bonne courbe de dispersion de l'InAs on trouvera toujours cette différence parce qu'elle est due à autre chose que la courbe de dispersion !

Les calculs *ab initio* présentés ici ont été effectués par J. F. Chabot sous la direction de M. Côté dans le cadre de la préparation d'un mémoire de maîtrise à l'Université de Montréal. Les détails complets de ces calculs se trouvent dans ce mémoire [110].

Les calculs ont été faits en utilisant une méthode de premier principe (First principal method) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [111, 112]. Le code Abinit a été utilisé pour calculer l'énergie de l'état fondamental et les valeurs propres des phonons avec leurs vecteurs de déplacement. [113, 114]. La fonctionnelle d'échange-corrélation a été utilisée dans l'approximation de la densité locale (LDA) [115]. Dans le but de tenir compte de l'effet des électrons du coeur, on a suivi la même méthode utilisée par Trouillier et Martins [116] pour générer les pseudopotentiels des trois éléments In, As et P, les électrons de valence étant intégrés explicitement. Les fonctions d'ondes électroniques sont décrites par une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 24 Hartrees. Une grille Monkhorst-Pack décentrée de points \mathbf{k} de densité $8 \times 8 \times 8$ [117, 118] a été utilisée pour garantir une convergence meilleure que 0.5 mHa/atome pour l'énergie totale. Pour l'optimisation structurale on a utilisé la minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfab-Shanno (BFGS) [119]. Une fonction de réponse [120, 121] a été aussi utilisée afin d'obtenir la courbe de dispersion de l'InAs volumique contraint, et une grille non décentrée de point \mathbf{q} de densité $4 \times 4 \times 4$ pour les PQs InAs/InP. Les principaux résultats du calcul sont résumés dans le tableau 4.2 et les figures 4.4, 4.7 et 4.6.

Le tableau 4.2 contient les paramètres de maille expérimentaux et calculés pour les deux matériaux InAs et InP volumiques. Comme on peut le voir les valeurs calculées sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. La différence entre les deux est de l'ordre de 1.5 % pour l'InP et 1.3 % l'InAs.

Pour calculer le paramètre de maille de la structure d'InAs volumique contraint dans la direction de croissance (c_{InAs}), on a utilisé le paramètre de maille calculé pour l'InP comme paramètre pour l'InAs dans le plan de la couche. On suppose, ainsi, qu'il y a une accommodation parfaite (pseudomorphique) entre les deux réseaux

TAB. 4.2: Paramètres de maille expérimentaux, calculés et les coefficients de Poisson des deux matériaux InAs et InP.

	a_{InAs}	a_{InP}	c_{InAs}	C_{12}/C_{11}
	(Å)	(Å)	(Å)	
Exp	6.04	5.87	6.22	0.544
<i>ab initio</i>	5.96	5.78	6.16	0.559

crystallins. Une valeur de $c_{InAs} = 6.16$ Å, supérieur au paramètre de la structure CFC non contrainte $a_{InAs} = 5.96$ Å a été trouvée, ce qui est un résultat attendu, étant donné que le réseau de l'InAs est soumis à une contrainte compressive et par conséquent, sa maille élémentaire subit une distorsion tétragonale. Enfin, le rapport C_{12}/C_{11} entre les deux constantes élastiques de l'InAs est tirée à partir de l'expression :

$$c_{InAs} = -2C_{12}/C_{11}[a_{InP} - a_{InAs}] + a_{InAs} \quad (4.1)$$

la valeur trouvée $C_{12}/C_{11} = 0.559$ est 2.5 % plus grande que celle citée dans la littérature [122] $C_{12}/C_{11} = 0.544$, ce qui correspond à un bon accord.

4.4 Comparaison avec le modèle standard

Commençons par les résultats du modèle standard de phonons confinés. Sur la figure 4.4. on a représenté la variation de la position des pics Raman observés dans les spectres des échantillons étudiés en fonction de l'épaisseur du puits mesurée par rayons X. Dans cette approche, la méthode consiste à calculer la courbe de dispersion de l'InAs volumique et l'utiliser avec l'équation 2.17 pour obtenir la variation de la fréquence des modes confinés LO_m en fonction de l'épaisseur de la couche d'InAs. Tout le problème réside, alors, dans le choix de la valeur qu'on donne au paramètre δ , qui caractérise la pénétration de la vibration dans la barrière d'InP. En effet, c'est cette valeur de δ qui va fixer celle du vecteur d'onde effectif k_m (Eq. 2.17). Dans la figure 4.4 on peut voir que lorsque la couche d'InAs contient plus que trois MC, c'est-à-dire, pour des PQs relativement épais, la fréquence des phonons varie peu avec l'augmentation de l'épaisseur. Aussi, dans ce cas, la valeur du paramètre δ est faible devant le nombre de monocouches N ($\delta \ll N$) et a peu d'influence sur la valeur du vecteur d'onde effectif k_m et, par conséquent, sur celle de la fréquence. Généralement pour tenir compte de l'effet de pénétration de la vibration du puits dans la barrière qui ne peut pas être nulle, on prend $\delta = 1$. Ce choix n'est pas totalement arbitraire et repose sur une certaine réalité physique.

Pour illustrer cette idée on a représenté dans la figure 4.5 le déplacement des atomes à l'échelle microscopique à l'intérieur du puits. Selon le modèle standard, l'atome In situé à frontière du puits c'est-à-dire à l'interface vibre au même titre que ses homologues à l'intérieur du puits. Ceci revient à dire que l'amplitude de la vibration ne s'annule pas sur le plan contenant les atomes d'Indium (In), mais, plutôt sur le plan contenant les atomes de phosphore (P). La vibration du puits pénètre donc d'une $1/2$ MC à gauche et à droite dans la barrière d'InP, soit un total de 1 MC d'où la valeur de $\delta = 1$.

Par contre, aux faibles épaisseurs ($d_{NRD} < 3$ MC), la valeur donnée à δ prend toute son importance. Parce que, d'un côté δ est maintenant du même ordre de

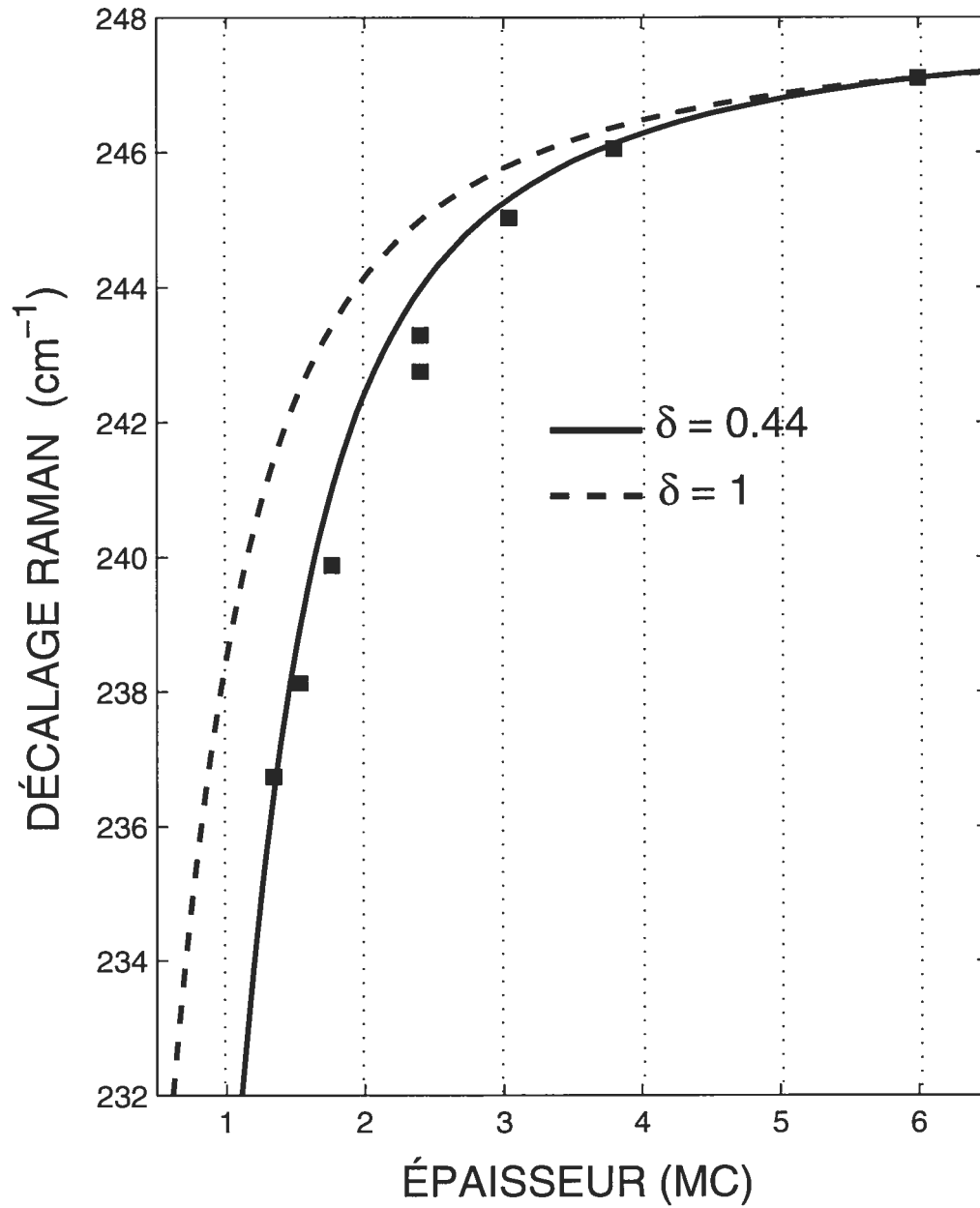


FIG. 4.4: Variation de l'énergie des modes confinés LO_1 en fonction de l'épaisseur de la couche d'InAs, (courbe continue) : fréquences calculées à partir de l'Eq. 2.17 pour $\delta = 0.44$, (ligne discontinue) : fréquences calculées à partir de l'Eq. 2.17 pour $\delta = 1$, (carrés) : données expérimentales

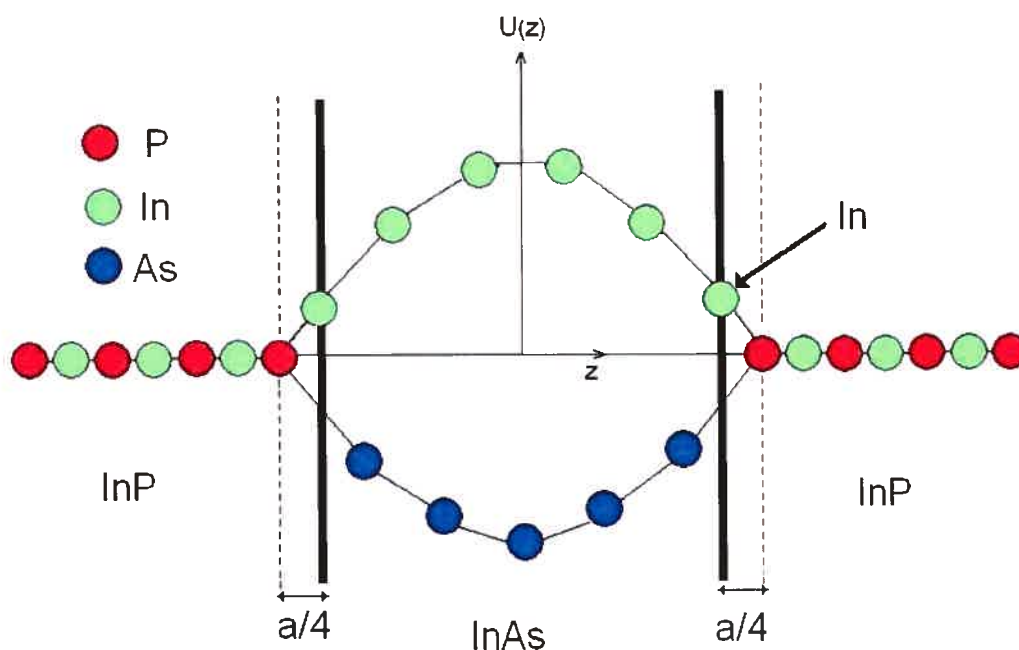


FIG. 4.5: Schéma montrant le déplacement des atomes à l'intérieur du puits et à l'interfacepuits/barrière pour $\delta = 1$. Selon le modèle standard, l'atome d'Indium situé à la limite du puits vibre au même titre que ses homologues à l'intérieur du puits et la vibration s'annule sur le premier plan d'atomes de Phosphore, c'est-à-dire, à une distance de $a/4$ ($a =$ paramètre de maille $= 2$ MC) au delà la limite du puits. La pénétration totale de l'onde dans la barrière sur les deux côtés est donc égale à 1 MC.

grandeur que N ($\delta \cong N$) et d'un autre le module du vecteur d'onde effectif k_m se situe dans la partie raide de la courbe de dispersion (Fig. 4.4). Une petite variation dans l'épaisseur du puits N provoque, dans ce cas, une grande variation dans la fréquence. En prenant comme épaisseur du puits l'épaisseur déterminée par rayons X , le choix du paramètre δ donnant le meilleur ajustement doit être fait dans cette région de faible épaisseur. La valeur de δ qui donne le meilleur accord entre nos valeurs observées et calculées est $\delta = 0.41$. C'est une valeur plus faible que d'habitude, mais, la valeur classique $\delta = 1$ est inadéquate. Comme on peut le voir dans la figure 4.4, elle donne des valeurs de fréquence trop grandes par rapport à celles observées.

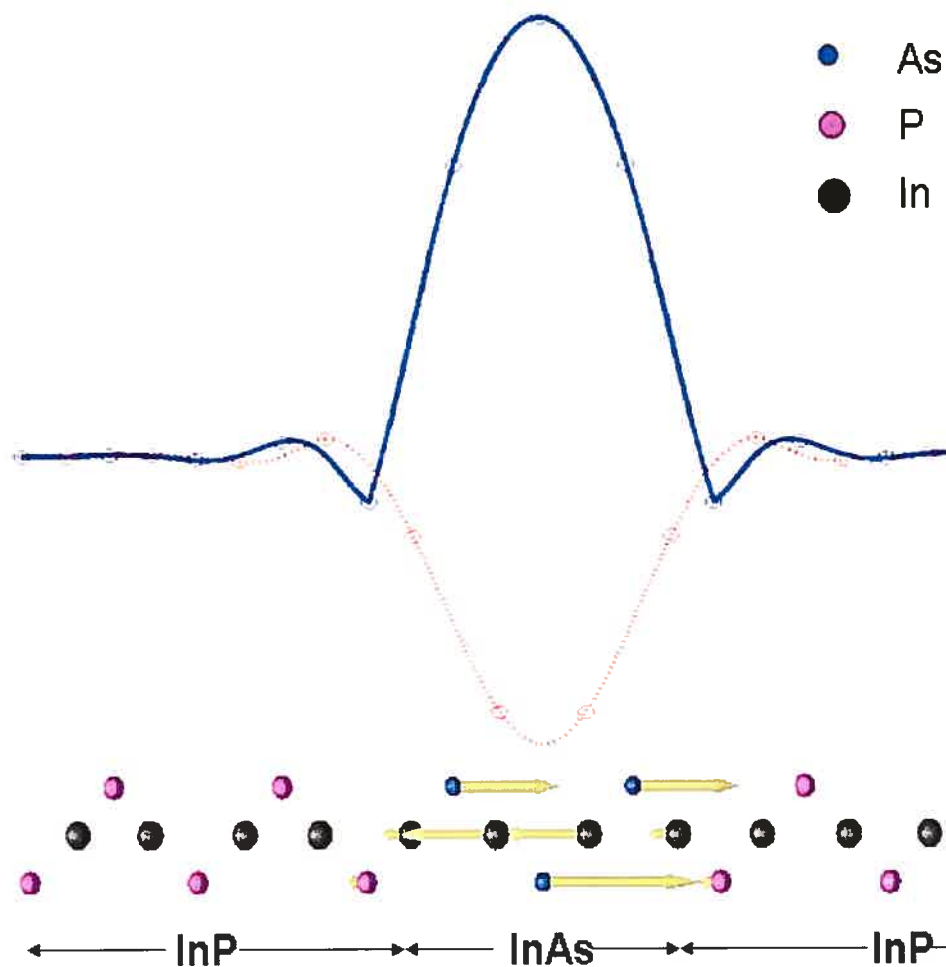


FIG. 4.6: Figure schématisant l'amplitude et le sens du mouvement des atomes dans le puits et la barrière pour le mode LO₁ tels que le prévoit le calcul *ab initio*. En haut de la figure, la courbe en ligne continue, représente le déplacement des atomes As et P, en ligne discontinue celui de l'atome In. Les flèches en bas de la figure indique le sens du mouvement.

Dans le but de donner un sens physique à la valeur de δ trouvée et d'essayer de dégager une image de ce qui se passe sur l'interface à l'échelle microscopique, on a schématisé dans la figure 4.6 l'amplitude et le sens de mouvement des atomes à l'interface et à l'intérieur du puits, tels qu'ils ont été calculés par la méthode *ab initio*. La simulation montre, dans ce cas ci, qu'il y a une importante pénétration de la vibration de la couche d'InAs dans la barrière. Ceci est dû au fait que les atomes de phosphore ne sont pas fixes et vibrent en antiphase avec les atomes dans les plans voisins. En conséquence, la vibration du puits, c'est-à-dire l'enveloppe de l'amplitude (voir dans fig. 4.6.) ne va pas s'annuler à une distance égale à une 1/2 MC à l'intérieur de la barrière, contrairement à l'hypothèse du modèle standard pour ($\delta = 1$), mais plutôt avant d'atteindre le plan de phosphore. Ainsi, on explique pourquoi on obtient une bonne modélisation de nos données expérimentales avec une valeur de $\delta < 1$.

4.5 Comparaison avec le calcul direct

Dans la figure 4.7 on a reporté les fréquences des modes confinés LO_1 calculées par la méthode directe, pour des épaisseurs de puits comprises entre 1 et 6 MC, ensemble avec les positions en énergie des pics Raman observés. Les fréquences calculées ont toutes été normalisées par une constante $C \sim 0.95$ pour faire coïncider la fréquence mesurée pour l'échantillon ALE32, dont l'épaisseur de la couche d'InAs est connue avec une bonne précision, à celle de 6 MC.

De la figure 4.7. on peut tirer deux conclusion principales. La première est que pour des couches d'InAs $d_{XRD} \geq 3$ MC (échantillons 206, 207), l'accord entre les fréquences expérimentales et théoriques est excellent. Par contre, pour les faibles épaisseurs ($d_{XRD} < 3$ MC), la fréquence observée est légèrement inférieure à celle calculée par interpolation des fréquences discrètes (ligne discontinue dans la figure 4.7). Cette différence peut provenir en partie d'une possible diffusion du phosphore dans la couche d'InAs. En effet, comme la plupart des composés ternaires, l'alliage $InAs_{1-x}P_x$ montre sur toute la gamme de composition x un spectre Raman dit

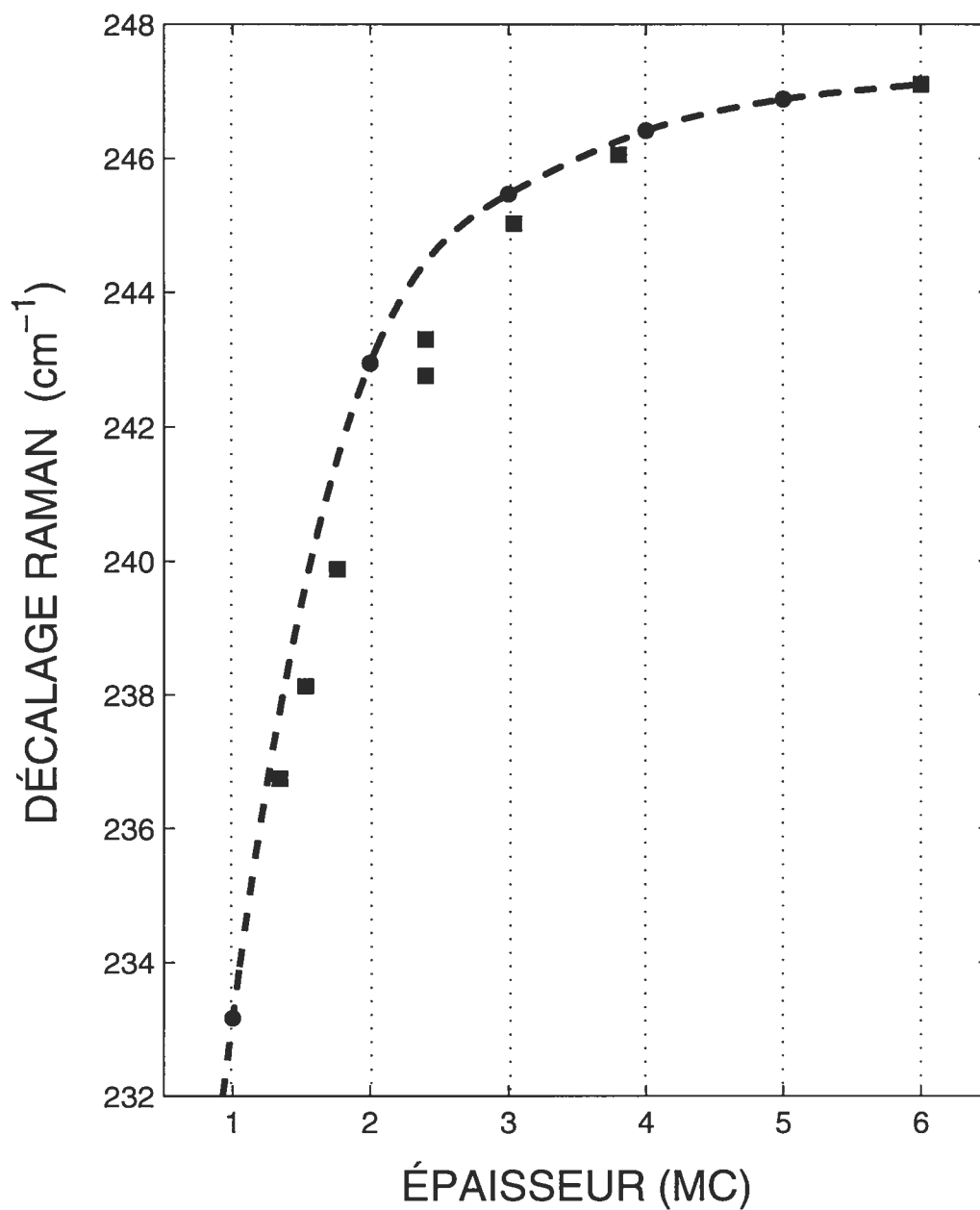


FIG. 4.7: Variation de l'énergie des modes confinés LO_1 observées dans les échantillons étudiés en fonction de l'épaisseur du puits. (carrés) : données expérimentales, (points) : fréquences calculées par *ab initio*, (ligne discontinue) interpolation.

bi-modes [123]. Les modes LO contiennent deux pics l'un situé dans la région de l'InAs (InAs-like) et l'autre dans la région de l'InP (InP-like). Le déplacement de la fréquence de ces modes par rapport à celle des matériaux bruts (InAs et InP) dépend de concentration x . Pour le mode LO de l'InAs, on montre que sa fréquence diminue quand la concentration x du phosphore [123], ce qui peut expliquer la différence observée.

La deuxième conclusion et qui constitue un résultat tout à fait original et inattendu est que la fréquence des modes confinés varie de façon continue. Elle ne prend pas, comme on peut s'y attendre, des valeurs discrètes correspondant aux couches complètes et parfaites tel que le prédit le modèle standard. Aussi, les fréquences observées ne sont pas, comme on peut à première vue le croire, une moyenne macroscopique des fréquences correspondant aux différentes épaisseurs discrètes. En effet, la largeur Γ de tous les pics Raman observés est relativement faible et reste comparable à celle observée dans le matériau volumique. Par exemple, pour l'échantillon 200 ($d_{XRD}=1.5$ MC), $\Gamma = 2.6 \text{ cm}^{-1}$ est très proche de la largeur du pic Raman du mode LO de l'InP volumique, soit $\Gamma_{LO_{InP}} \sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs restent faibles devant la différence de fréquence $\Delta\omega_{LO}=10 \text{ cm}^{-1}$ calculée entre les premiers modes LO_1 pour des PQs d'épaisseur égale à 1 et 2 MC. Par conséquent, aucune combinaison pondérée de ces deux fréquences (ω_{1MC} et ω_{2MC}) ne peut reproduire les fréquences observées pour les échantillons 199, 200 et 204. Nous suggérons ici que la variation continue de la fréquence des modes confinés peut provenir d'un confinement latéral des phonons dans des fluctuations d'épaisseur à petite échelle, quoiqu'il est difficile de définir présentement une grandeur relative au phonon qui serait l'équivalent du rayon excitonique à partir de laquelle les effets de confinement latéral commencent à se faire sentir. Cependant, des calculs [124] basés sur le champ de force de valence (Valence force field calculations) ont montré que des effets notables sur le déplacement de la fréquence des phonons dûs à la réduction de la taille sont obtenus pour des sphères ayant jusqu'à 6 nm de rayon.

Enfin, avant de terminer ce chapitre on va discuter de l'apparition du doublet

dans les spectres Raman des échantillons 206 et 207. Une structure de doublet identique a été déjà observée dans les spectres Raman de PQs InAs/InP [108] où on a attribué l'apparition de la composante basse fréquence à une combinaison entre les modes d'interface et les modes TO provenant d'une couche d'alliage InAsP. Dans notre cas le doublet apparaît, tel que nous le verrons dans le chapitre suivant, uniquement dans les échantillons possédant des spectres de PL à composante multiple, et, par conséquent, ne peut pas être relié à l'existence de l'alliage InAsP. L'épaisseur du puits (d_{XRD}) dans ces échantillons, apparemment, dépasse l'épaisseur critique qui caractérise la transition 2D/3D dans le mode de croissance de Stranski-Krastanov dans le système InAs/InP qui varie, selon les conditions de croissance, entre 1.5 et 5 MC. Dans notre cas on estime que cette épaisseur critique est située entre 1.76 et 2.40 MC qui sont les épaisseurs XRD des échantillons 204 et 205 respectivement. Cette simultanéité dans le changement d'aspects, observée dans les deux spectres Raman et PL, est une preuve directe que la diffusion Raman est aussi sensible que la PL au changement morphologique qui survient à l'interface des couches ultra-minces lorsque on dépasse l'épaisseur critique. Par conséquent nous attribuons l'apparition de la structure double dans le spectre Raman à la couche de mouillage dont l'épaisseur est proche de 2 MC sur laquelle coexistent des régions d'InAs formées d'îlots possédant des épaisseurs variant entre 3 MC et plus. En effet, la composante à basse fréquence du doublet Raman, observée dans les spectres des échantillons, 206 et 207 est très proche de la fréquence calculée pour une épaisseur de puits de 2MC. Sur la courbe des fréquences interpolées (voir fig. 4.7), elle correspond à 1.78 MC, une valeur très proche de l'épaisseur critique (1.8 MC) mesuré pour le système InAs/InP dans des conditions de croissance similaires aux notre [56]. L'autre composante à haute fréquence provient essentiellement de la contribution de régions d'InAs ayant une épaisseur de 3 MC est plus. Dans cette gamme d'épaisseurs, la fréquence Raman varie peu (fig. 4.7) et, par conséquent, les différentes composantes du signal Raman ne seront pas résolues. Dans le chapitre suivant, nous verrons que ceci n'est pas le cas pour les spectres de PL.

4.6 Conclusion

En conclusion, en utilisant la spectroscopie Raman on a pu observer les modes confinés de phonons optiques longitudinaux dans des PQs ultra-minces d'InAs/InP. Les pics observés dans les spectres Raman ont été identifiés aux premiers modes LO_1 de phonons confinés dans la couches d'InAs. La comparaison entre les fréquences expérimentales et celles calculées par la méthode *ab initio* montre qu'il y a un bon accord entre les deux. Quand l'épaisseur du puits est faible ($d_{InAs} < 3MC$), l'énergie des modes confinés semble varier de façon continue avec l'épaisseur du puits contrairement aux prédictions du modèle standard de phonons confinés qui prévoit des énergie discrètes. Cette variation quasi-continue de la fréquence peut être due à un effet de confinement latérale induit par une fluctuation à courte échelle dans l'épaisseur de la couche d'InAs. D'autre part, et en utilisant toujours ce modèle standard pour modéliser nos données expérimentales, on a obtenu une valeur pour le paramètre δ , qui caractérise la pénétration de la vibration de la couche d'InAs dans la barrière, inférieure à la valeur usuelle ($\delta = 1$). La technique *ab initio* montre dans ce cas-ci, en analysant l'amplitude et le sens des déplacements des atomes à l'interface puits/barrière, qu'il y a une importante pénétration de la vibration de la couche d'InAs dans la barrière. Ceci est dû au fait que les atomes de phosphore ne sont pas fixes, comme ils sont supposés l'être selon le modèle standard pour ($\delta = 1$), mais vibrent en antiphase avec les atomes voisins. En conséquence, l'enveloppe de l'onde de vibration du puits ne va pas s'annuler sur le plan d'atome de phosphore mais, plutôt avant d'atteindre ce dernier. ce qui explique le bon ajustement trouvé avec la valeur de $\delta = 0.44$. Quand l'épaisseur de la couche d'InAs dépasse une certaine épaisseur ($d_{InAs} \simeq 2.4 MC$), le spectre Raman parallèlement avec celui de la PL passe d'un spectre à pic unique vers un spectre à émission multiples. Ce changement d'allure est attribué à un changement dans le mode de croissance 2D/3D qui mène à la coexistence de structures d'InAs plus ou moins relaxées constituées de terrasses (îlots) déposées sur une couche contrainte d'InAs d'une épaisseur de

2MC déformée de façon pseudomorphique. Notre étude a montré qu'une technique d'analyse, comme la diffusion Raman, qui moyenne sur la surface sondée, peut fournir des informations quantitatives précises sur la morphologie et la structure des hétérostructures ultra-minces. Le fait que la diffusion Raman ne comporte pas de processus de diffusion et de relaxation de porteurs lui donne l'avantage de pouvoir révéler des détails structuraux souvent masquer par ces phénomènes. Ce qui nous permis, par exemple, de mettre en évidence la présence de la couche de mouillage dans nos échantillons. Aussi, la variation rapide de la fréquence des modes confinés aux faibles épaisseurs rend la diffusion Raman très sensible dans cette gamme d'épaisseur.

CHAPITRE 5

ETUDE OPTIQUE PAR PHOTOLUMINESCENCE ET PHOTOLUMINESCENCE EXCITÉE

5.1 Introduction

Dans la section 1.6 on a cité quelques travaux de la littérature, dédiés à l'étude de la PL dans les systèmes à dimensionnalité réduite [27, 37, 42, 50, 54, 125], dans lesquels on a essayé d'utiliser le spectre d'émission de la PL d'un PQ et plus précisément son énergie d'émission, mesurée à basse température, pour la détermination de l'épaisseur de son puits. L'idée consiste à comparer l'énergie de l'émission PL mesurée expérimentalement avec celle calculée à l'aide de modèles théoriques appropriés comme l'approximation de la fonction enveloppe (EFA) et le tight binding (TB).

L'idée est bonne et paraît simple, mais, sa mise en application pose certains problèmes. En effet, pour calculer l'énergie d'émission d'un PQ il faut connaître, avec une bonne précision, l'alignement des bandes d'énergie (valence et conduction) dans les deux matériaux constituant le PQ, c'est-à-dire, les discontinuités entre les bandes de conduction (CBO) ou de valence (VBO), car, la valeur calculée pour l'énergie d'émission d'un PQ dépend beaucoup de la valeur de ces deux paramètres. Or, ces derniers, comme on l'a mentionné au début de ce manuscrit, ne sont pas bien connus notamment dans le système InAs/InP. La plupart des valeurs du VBO trouvées dans la littérature (variant entre 0.25 eV et 0.60 eV) ont été obtenues en ajustant l'énergie de la PL mesurées expérimentalement sur des PQs de différentes épaisseurs à celles calculées théoriquement.

Cette méconnaissance de la valeur exacte du VBO a donné lieu à une controverse au sujet de l'assignation des épaisseurs aux énergies des différents pics observés dans les spectres de PL des PQs d'InAs/InP ultra-minces. Ainsi, Storch et coll. [125], Schneider et coll. [50] estiment l'énergie d'émission de la PL d'un PQ d'InAs/InP ayant une épaisseur de 1 MC à 1.28 eV (fig. 5.1.a), tandis que Bitz et coll. [42], Leonelli et coll. [54] la situe autour de 1.35 eV (fig. 5.1.b). A cette controverse, s'ajoute

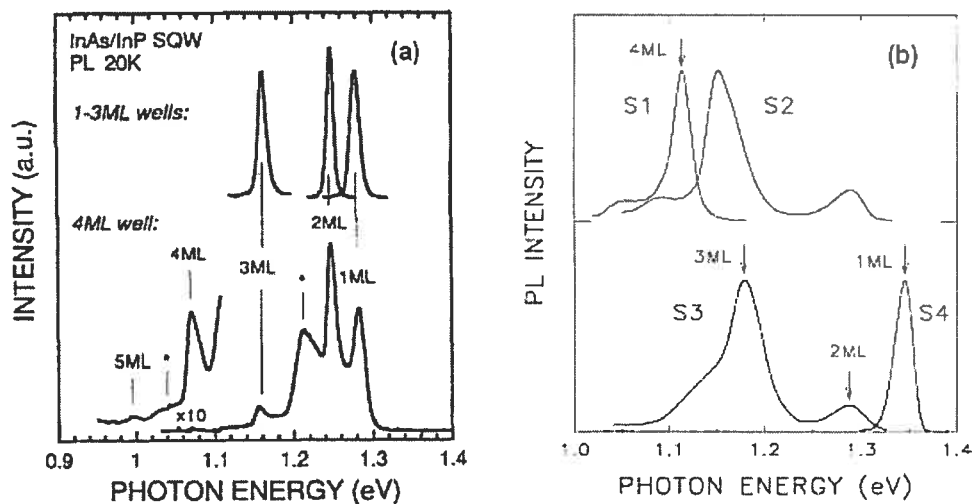


FIG. 5.1: Spectres de PL obtenus à basse température sur des échantillons de PQs InAs/InP. Dans la figure 1.1.a, tirée de la Ref [50], l'émission située à 1.28 eV est assignée à une épaisseur de puits égale à 1 MC, par contre, dans la figure 1.1.b (Ref [54]), un PQ de même épaisseur (1 MC) est supposé émettre à 1.35 eV.

le fait que l'énergie de la PL des PQs ultra-minces, à cause de son mécanisme (diffusion et relaxation des porteurs), est très sensible aux fluctuations locales du potentiel de confinement, où les excitons thermalisent. Celles-ci sont dues par exemple à la présence d'impuretés, défauts de stoechiométrie ou à la rugosité de l'interface. Autrement dit, deux PQs ayant la même épaisseur (quantité de matière) du puits mais avec des rugosités d'interface différentes n'ont pas forcément la même PL en position et en forme.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats des mesures de PL et de l'excitation de la photoluminescence (PLE) effectuées à basse température et nous essayons de montrer que la combinaison de ces résultats avec ceux des mesures Raman, analysés dans le chapitre 4, peut donner des informations supplémentaires et précises sur la morphologie de l'interface et mener à une meilleure estimation de l'épaisseur du puits.

5.2 Étude par photoluminescence

5.2.1 Photoluminescence à basse température

La Figure 5.2 présente les spectres de PL des échantillons étudiés qui peuvent être séparés en deux groupes selon qu'ils contiennent un ou plusieurs pics. Le premier groupe est constitué par les spectres des échantillons 199, 200, 204 et 210 qui sont caractérisés tous caractérisés par la présence d'un seul pic. Le deuxième groupe comporte les spectres des échantillons 205, 206, et 207 qui sont composés de plusieurs pics.

Pour comprendre et expliquer l'origine de la différence entre ces deux types de spectres, il faut se rappeler qu'à basse température, comme on l'a déjà mentionné dans le chapitre 2, le spectre de la PL d'un PQ est dominé par l'émission excitonique dans laquelle un électron se recombine avec un trou. L'énergie des photons émis dans cette recombinaison dépend, essentiellement, du potentiel de confinement qui localise ces excitons et de ses fluctuations. Dans les PQs ultra-minces (quelques MC), ces fluctuations sont dues à la présence d'impuretés, défauts de stochiométrie et à la rugosité de l'interface formée par un ensemble d'îlots dont la distribution de taille (rayon latéral) est plus ou moins aléatoire. En terme de rugosité on peut distinguer deux sortes de rugosité. La première est lorsque le rayon latéral des îlots est plus petit que le rayon de l'exciton ($\sim 150 \text{ \AA}$), on parle dans ce cas, de rugosité à petite échelle (nanoscopique). La deuxième est quand le rayon excitonique est inférieur au rayon latéral des îlots, on dit qu'on a une rugosité à grande échelle (mésoscopique).

La présence de la rugosité à petite échelle est équivalente à une perturbation qui va faire dévier le potentiel de confinement de la valeur idéale où le puits contient des couches complètes avec une interface abrupte à une valeur réelle qui va dépendre essentiellement de la distribution de taille et spatiale des îlots. Dans ce cas, l'exciton est diffusé par ces îlots et ne peut y être confiné et le spectre de la PL est constitué d'un seul pic dont la position en énergie ne va pas correspondre nécessairement à un nombre entier de monocouches. Ceci explique, comme on peut le voir dans le tableau

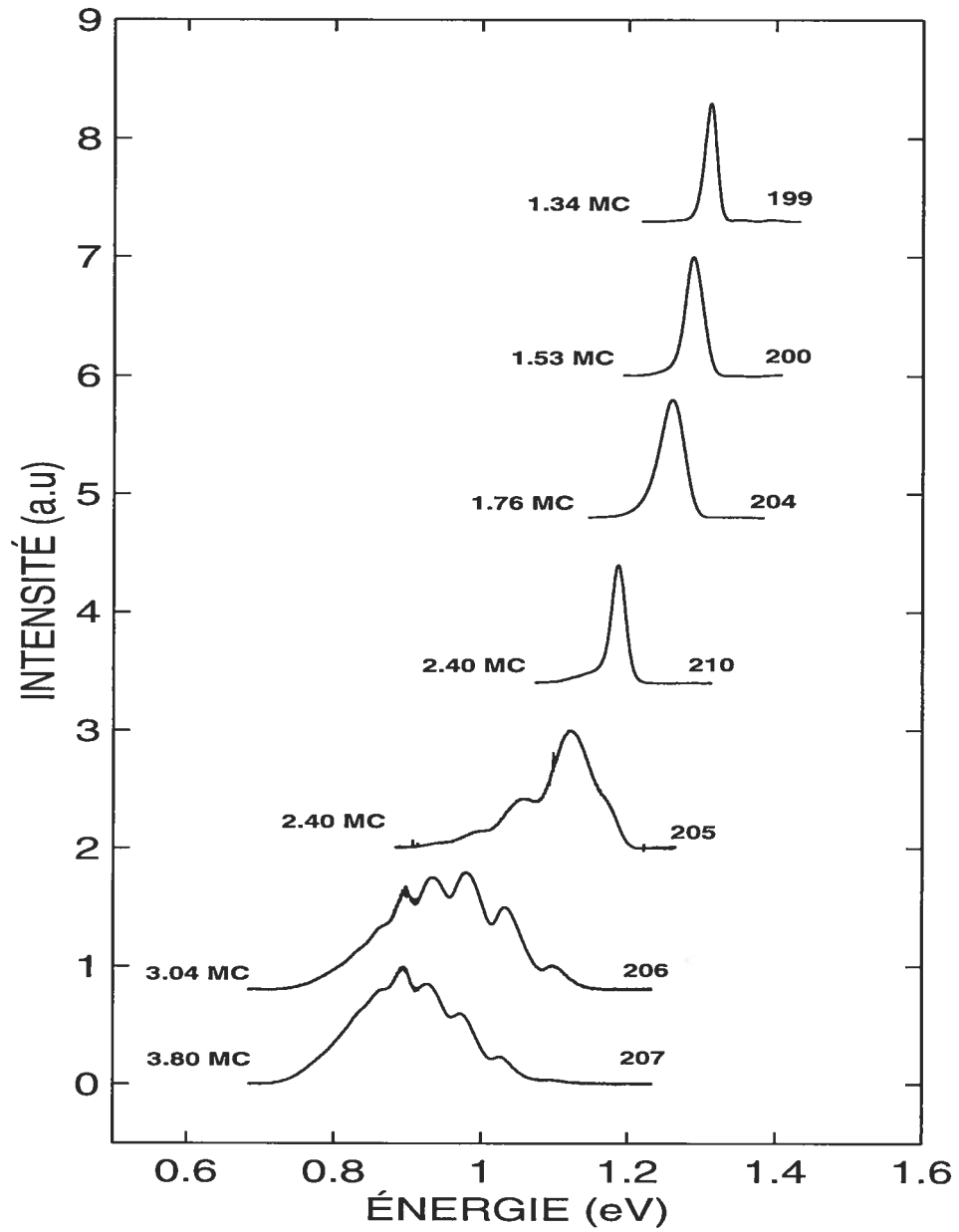


FIG. 5.2: Spectres de PL obtenus à basse température (6 K) sur des PQs InAs/InP. Les nombres à gauche désignent les épaisseurs de la couche d'InAs mesurées par HR-XRD.

TAB. 5.1: Énergies et largeurs des pics observés dans les spectres de PL des échantillons 199, 200, 204 et 210. d_{XRD} est l'épaisseur de la couche d'InAs telle que mesurée par la technique HR-XRD.

Echantillon	E_{PL} (eV)	Γ (meV)	d_{XRD} (MC)
199	1.30	19.0	1.34
200	1.27	20.0	1.53
204	1.24	33.5	1.76
210	1.18	22.5	2.40

5.1, la variation quasi-continue de l'énergie entre 1.30 eV et 1.18 eV. Dans ce tableau on peut voir, aussi, que largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics varie entre 19 meV et 34 meV ce qui témoigne de la présence de cette rugosité. En effet ces valeurs sont très grandes comparées à l'énergie de liaison de l'exciton estimée à 5 meV [59].

Par contre, quand la rugosité est à grande échelle, on est dans ce cas en présence de terrasses ou îlots plus étendus avec différentes épaisseurs. Le spectre de la PL contient, alors, plusieurs pics qui proviennent de ces différentes régions sondées par l'exciton. La position et la forme de ces pics sont aussi modulées par la rugosité mésoscopique qui est toujours présente. De ce fait, leurs positions peuvent fluctuer (~ 10 meV) autour de celles correspondants à un nombre entier de monocouche. C'est ce que on observe dans les spectres des échantillons 205, 206 et 207.

Dans le but de déterminer la position et la largeur des différents pics apparaissant dans les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207, on a ajusté ces trois spectres par des gaussiennes. Dans la figure 5.3, pour la clarté, seules les composantes de l'échantillon 206 ont été représentées. Les différents paramètres de l'ajustement des principales raies sont résumés dans le tableau 5.2. Dans ce tableau on peut voir que la largeur à mi-hauteur (Γ) des lignes principales varie entre 30 et 65 meV. Cette

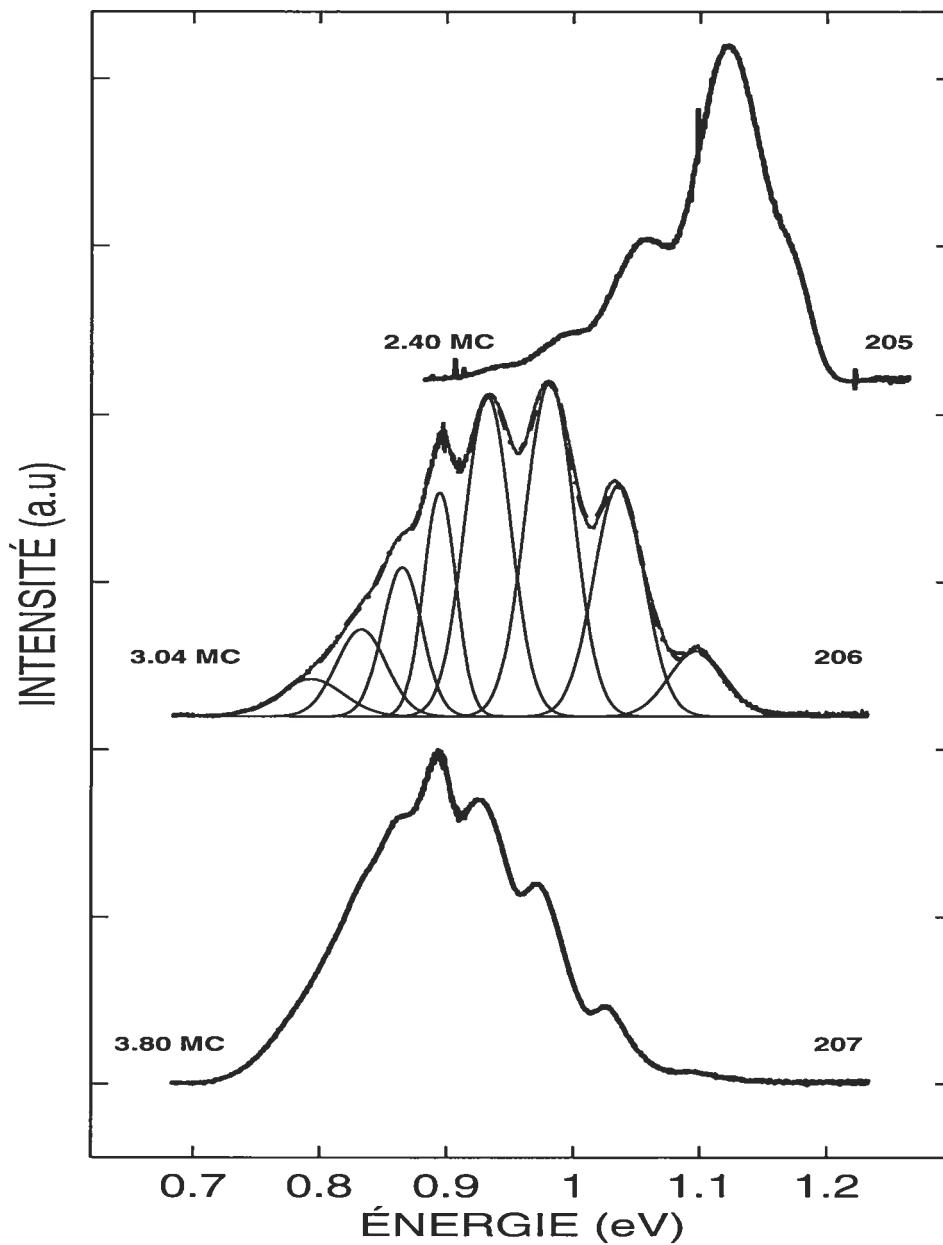


FIG. 5.3: Spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 pris à 6 K. Les nombres à gauche désignent les épaisseurs de la couche d'InAs mesurées par HR-XRD. Les courbes discontinues représentent les différentes lignes d'émissions obtenues en modélisant le spectre de l'échantillon 206 (montré à titre d'exemple) par des gaussiennes, les paramètres de modélisation sont contenus dans le tableau 5.2.

TAB. 5.2: Positions, largeurs et intensités relatives des différentes lignes observées dans les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 à la température de 6 K.

Pic	E_{PL}^{205} (eV)	Γ^{205} (meV)	I^{205} (%)	E_{PL}^{206} (meV)	Γ^{206} (meV)	I^{206} (%)	E_{PL}^{207} (meV)	Γ^{207} (meV)	I^{207} (%)
1	1.17	34.8	9.05	1.10	51.4	5.49	1.08	52.2	1.78
2	1.12	62.6	62.57	1.04	46.7	17.62	1.03	38.2	5.05
3	1.05	47.4	18.75	0.98	45.1	24.64	0.98	45.0	16.38
4	1.00	53.1	7.18	0.93	42.9	22.34	0.93	40.2	20.04
5	0.94	66.0	2.46	0.89	29.9	10.90	0.89	39.1	22.49
6				0.87	36.5	8.85	0.87	36.4	14.28
7				0.83	46.2	6.57	0.83	41.6	12.7
8				0.79	59.4	3.59	0.79	36.3	4.69
9							0.76	41.8	2.35

largeur est relativement grande comparée aux largeurs des émissions PL observées généralement pour les PQs (20 meV) et à l'énergie de liaison de l'exciton (~ 5 meV), ce qui suggère que les structures (îlots) d'où proviennent ces lignes contiennent, aussi, une certaine rugosité à leur surface.

Aussi, l'ajustement montre que les positions des différents pics apparaissant dans les spectres des échantillons 206 et 207 sont pratiquement les mêmes (≤ 10 meV) à l'opposé de leurs intensités relatives qui varient d'un échantillon à un autre (voir dans Tab. 5.2). Au cours de nos mesures de PL on a aussi constaté que pour un échantillon donné la position et l'intensité relative des différentes lignes ne changent pratiquement pas avec le déplacement du "spot" laser sur la surface de l'échantillon, ce qui indique que la topographie globale (sondée par la PL), c'est-à-dire, la densité moyenne des différentes familles d'îlots associées à une épaisseur donnée est la même. Le fait que les différentes lignes soient bien séparés les unes des autres (résolues spectralement), indique que la largeur d'une ligne d'émission donnée est plus petite que la séparation entre les émissions de deux familles d'îlots dont la différence d'épaisseur est égale à une monocouche. La largeur d'une ligne est due principalement à la rugosité et la variation des dimensions latérales d'îlots de même épaisseur appartenant à une seule famille. Aussi, la variation de la composition et de la contrainte peut contribuer à cette largeur.

5.2.2 Mesures de l'excitation de la photoluminescence

Comme on l'a mentionner précédemment dans la section (1.6.2), la PLE contrairement à la PL, est insensible à la rugosité de l'interface et l'énergie des résonances trous lourds (hh) et trous légers (lh) qu'elle révèle est reproductible, varie de façon discrète et ne dépend que du nombre de monocouches complètes contenues dans le puits.

Dans cette section, nous allons présenter les résultats des mesures de PLE effectuées sur les échantillons possédant un spectre de PL à pic unique avec une variation continue de son énergie. Nous montrerons, ensuite, que la comparaisons de ces résultats avec ceux obtenus dans le chapitre précédent par l'étude de diffusion Raman, va nous permettre de raffiner l'attribution **énergie d'émission-nombre de monocouches** et de choisir dans la gamme 1.30 eV à 1.18 eV, celles qui correspondent à un nombre entier de monocouches. Une fois ce choix fait, l'assignation des épaisseurs aux autres pics observés dans les spectres multilignes sera facile. En effet, il suffit d'augmenter entre deux pics consécutifs l'épaisseur assignée d'une monocouche. Cette assignation avec l'ajustement fait dans la section précédente vont nous permettre, par la suite, de comparer les positions observées avec les prédictions des modèles de calcul théoriques basés sur l'approximation de la fonction enveloppe (EFA) et le tight binding (TB).

Dans la figure 5.4 on représenté les spectres de PL et de PLE des échantillons 199, 200 et 204 qui constituent les PQs les plus minces de toute la série de PQs étudiée et ont des énergies de PL voisines situées à 1.30 eV, 1.28 eV et 1.25 eV respectivement. Sur cette figure on peut voir que les spectres de PLE de ces trois échantillons sont très semblables et exhibent des résonances hh_1 et lh_1 très proches qui varient peu par rapport à la PL. Cette légère variation peut être due à un échange As-P à l'interface puits/barrière. Elle est maximale (30 meV) pour l'échantillon 204 pour lequel on observe le plus grand décalage de stokes (60 meV) et aussi le plus large pic de PL (34 meV).

Dans le tableau 5.3 on a reporté les énergies et la différence (splitting) entre les

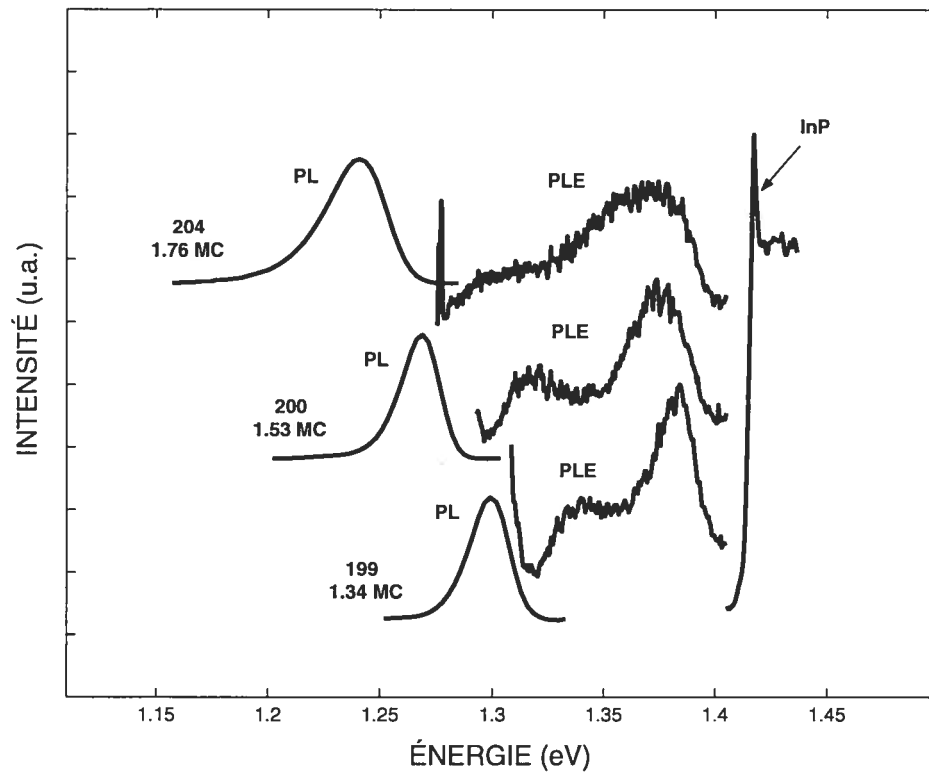


FIG. 5.4: Spectres de PL et de PLE des trois échantillons constituant les PQs les plus minces de toute la série étudiée. Les énergies de détection de la PLE correspondent aux maximums de la PL.

deux pics de résonance hh_1 et lh_1 observées dans les spectres de PLE des échantillons sur lesquels il a été possible de faire ces mesures. Actuellement, notre équipement (Laser Titane-Saphir) ne nous permet pas d'aller en excitation plus bas que 1.18 eV (1050 nm) ce qui nous a empêché de faire la PLE sur les échantillons 206 et 207.

À partir de ce tableau on peut voir qu'à l'inverse de la PL qui se balade entre 1.30 eV et 1.19 eV, l'énergie des résonances hh_1 et lh_1 fait un seul saut entre les valeurs 1.32 eV, 1.37 eV pour les échantillons 199, 200, et 204 d'un côté et 1.22 eV, 1.32 eV pour les échantillons 210 et 205. Ces résonances ont été déjà observées sur des PQs InAs/InP [55, 126] et sont reproductibles et reviennent toujours à la même position. Le saut d'énergie est une indication de l'augmentation d'une monocouche dans l'épaisseur du puits. La question à poser est : ce saut est fait entre quelles

TAB. 5.3: Énergies de l'émission PL, de la résonance trous lourds hh_1 et trous légers lh_1 observées dans les spectres de PL et de PLE de cinq échantillons étudiés.

Échantillon	E_{PL} (eV)	hh_1 (eV)	lh_1 (eV)	$lh_1 - hh_1$ (meV)	d_{XRD} (MC)
199	1.30	1.33	1.39	60	1.34
200	1.27	1.32	1.37	50	1.53
204	1.24	1.30	1.37	70	1.76
205	1.16	1.21	1.33	120	2.40
210	1.18	1.21	1.31	100	2.40

épaisseurs, $1 \rightarrow 2$ MC ou $2 \rightarrow 3$ MC?

Or, si on se fie aux résultats du calcul *ab initio* (fig. 4.7), les fréquences Raman LO_1 observées pour les échantillons 199, 200 et 204 sont situées entre celles correspondant à 1 et 2 MC, ce qui est aussi en bon accord avec les mesures XRD. Aussi, la fréquence Raman du mode LO_1 observée pour l'échantillon 210 est très proche de celle calculée pour 2 MC. Ces résultats nous laisse croire que le saut est fait entre 1 et 2 MC et, par conséquent, nous attribuons les résonances observées dans les spectres des échantillons 199, 200, et 204 (1.32 eV, 1.37 eV) à 1 MC et celles observées dans les spectres des échantillons 210 et 205 (1.22 eV, 1.32 eV) à 2 MC. Ce qui représente une monocouche de moins que ce qui a été assigné à ces émissions dans les références [54, 55, 126]. En utilisons cette nouvelle assignation, nous pouvons, maintenant, faire la comparaison avec les prédictions du calcul EFA et TB.

5.2.3 Comparaison avec les résultats des calculs EFA et TB

Les énergies des résonances différentes lignes observées dans les spectres de PLE des échantillons 199 et 210 ainsi que celles des différentes lignes présentes dans les spectres des échantillons 205, 206, et 207, sont comparées dans la figure 5.5 aux résultats de calculs obtenus en utilisant deux modèles de calcul théorique. Le premier est le modèle standard basé sur l'approximation de la fonction enveloppe (EFA) appliqué à un puits carré en incluant l'effet de la contrainte et en utilisant la technique $k.p$ à huit bandes [127]. Les paramètres des matériaux, utilisés dans le calcul, sont donnés dans la réf [128]. Le deuxième est un modèle plus sophistiqué utilisant la méthode de calcul de liaisons fortes connu sous le nom de Tight Binding (TB). Les résultats de ce calculs (TB) présentés ici ont été obtenus par N. Shtinkov. Pour plus de détail sur ces calculs on peut consulter la réf [129].

Dans la figure 5.5 on peut distinguer deux cas. Quand le spectre de la PL est constitué d'un seul pic, c'est-à-dire pour les échantillons dont l'épaisseur du puits est inférieure à une certaine épaisseur ($\simeq 2.4$ MC), les deux modèles donnent des valeurs très proches les unes des autres. La valeur du VBO qui donne le meilleur ajustement de nos données expérimentales en utilisant les deux modèles est trouvée égale à 0.40 eV pour le modèle EFA et 0.50 eV pour le modèle TB. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées par Bitz et coll. [42].

Aussi, la valeur du splitting $hh_1 - lh_1 = 65$ meV calculée pour une épaisseur de puits égale à 1 MC pour cette valeur du VBO de 0.50 eV est très proche des valeurs de 60 meV, 50 meV et 70 meV mesurées pour les échantillons 199, 200, et 204 respectivement (voir dans fig. 5.6). La même chose pour la différence entre les deux résonances observées dans les spectres de PLE des échantillons 210 et 205 égales respectivement à 100 et 120 meV qui sont très proches de la valeur $lh_1 - hh_1 = 121$ meV calculée pour un puits d'épaisseur égale à 2 MC. Cette bonne concordance entre les résultats de mesures et le calcul nous permet de conclure, encore une fois, que les énergies des résonances situées à 1.32 eV et 1.22 eV peuvent être assignées à des épaisseurs de puits égales à 1 MC et 2 MC respectivement. Il faut noter ici que

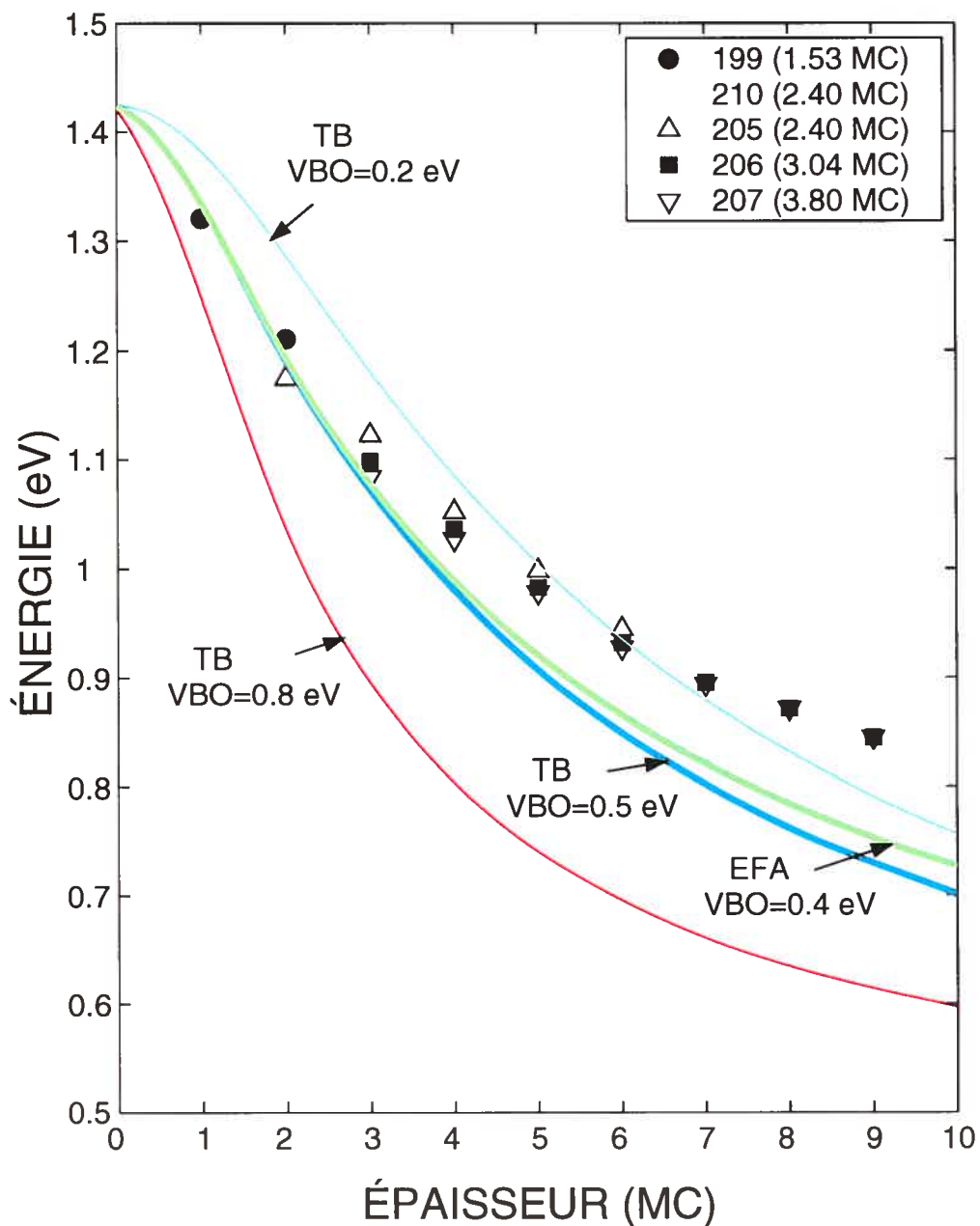


FIG. 5.5: Comparaison entre les énergies des pics observées dans les spectres de PL et de PLE, à $T = 6$ K, des échantillons étudiés et celles calculées par les deux modèles EFA et TB. Pour les échantillons 199 et 210, les valeurs représentées dans la figure correspondent aux résonances hh_1 mesurées par PLE. (bleu) : valeurs calculées par le modèle TB pour un PQ InAs/InP carré et un VBO = 0.5 eV, (cyan, vert et rouge) : valeurs calculées par le modèle EFA pour un PQ carré InAs/InP et un VBO = 0.2 eV, 0.4 eV et 0.8 eV respectivement.

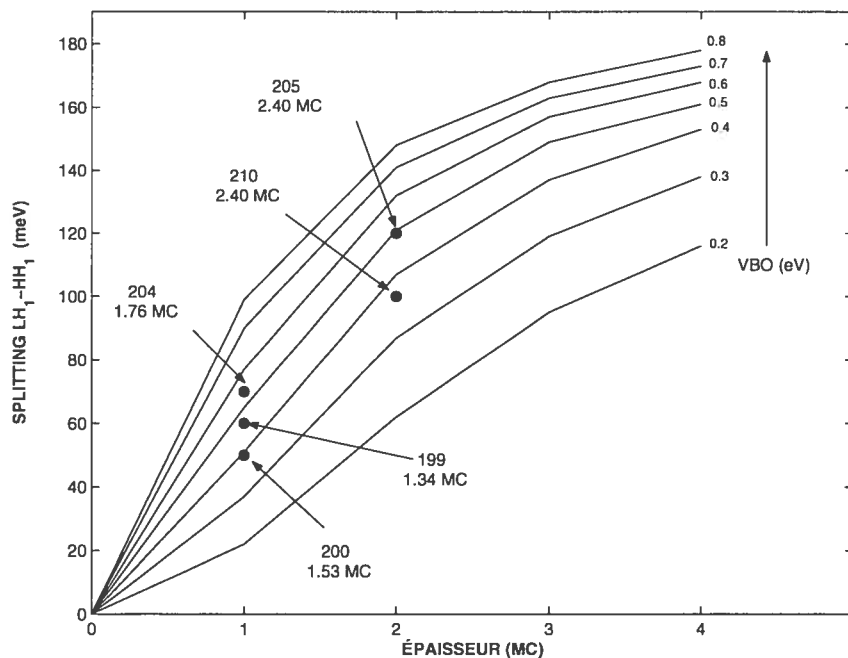


FIG. 5.6: Différence (Splitting) entre les résonances trous lourds hh_1 et trous légers lh_1 . (Cercles pleins) : valeurs observées dans les spectres de PLE des échantillons 199, 200, 204, 205 et 210, (Lignes continues) : valeurs calculées par le modèle TB.

cette nouvelle assignation peut enlever le désaccord observé par Schneider et Wessels [50] d'un côté et Paki et coll. [55] d'un autre côté entre leurs mesures expérimentales et les valeurs qu'ils ont calculé par le modèle EFA en utilisant une VBO très proche de la nôtre (0.48 eV).

À cet effet, et dans le but de montrer que notre assignation n'est pas hasardeuse, on a repris dans la figure 5.7 les mesures présentées dans les références [50] et [55]. Dans le cas de la figure 5.7.a, il est facile de voir que le désaccord observé par les auteurs pour un VBO de 480 meV peut être enlevé si on diminue d'une monocouche toutes les épaisseurs assignées aux différents pics, à l'exception de l'épaisseur de 1 MC dont l'attribution au pic 1.30 eV est bonne. Le pic à 1.25 eV (attribué par les auteurs à 2 MC), par contre, va rester en dehors de la courbe ce qui est compréhensible vu que la position en énergie de la PL, comme on l'a expliqué au paragraphe 5.2, ne correspond pas nécessairement toujours à un nombre entier de monocouches. La

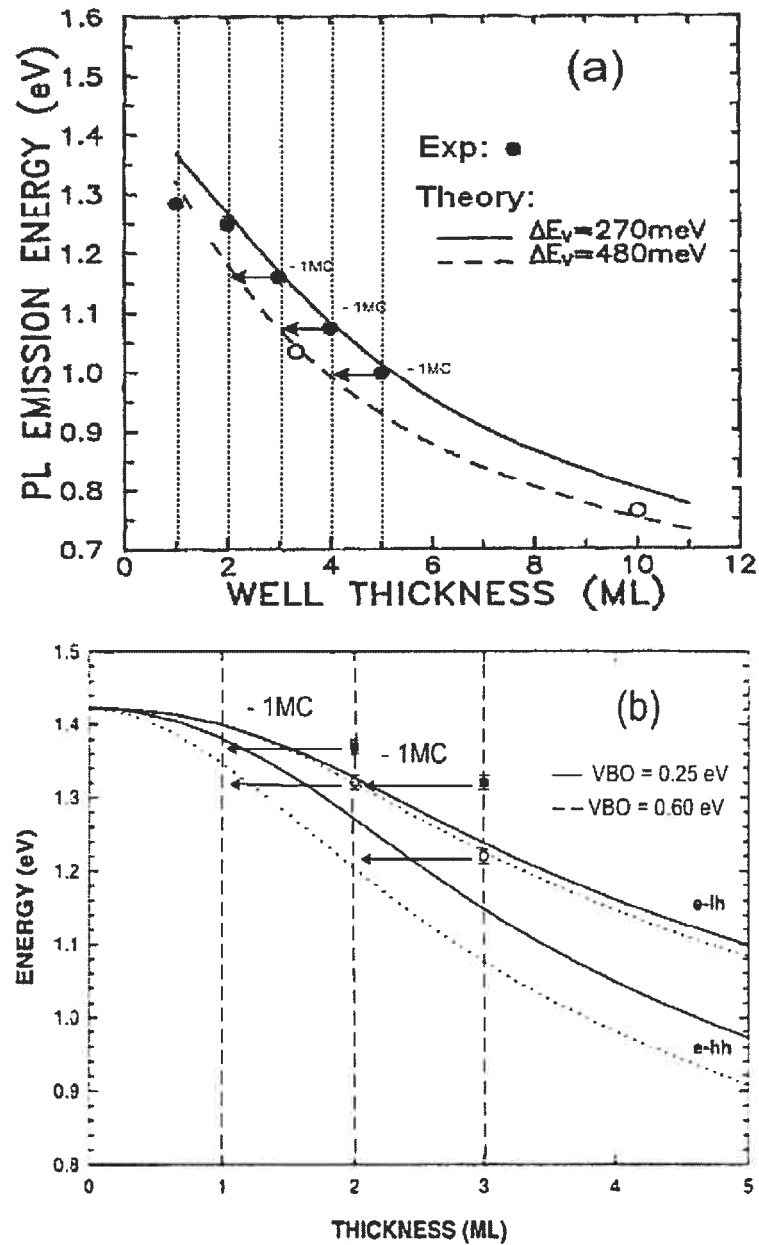


FIG. 5.7: Variation de l'énergie de la PL d'un puits dans un PQ InAs/InP en fonction de l'épaisseur du puits. Dans la figure 5.7.a tirée de la Ref [50], la diminution d'une MC des épaisseurs assignées aux énergies mesurées pour 3, 4 et 5 MC peut enlever le désaccord observé par les auteurs entre les énergies mesurées et celles calculées par le modèle EFA pour un VBO de 0.48 eV. Dans la figure 5.7.b (Ref [55]) la diminution des épaisseurs assignées d'une MC peut réduire de manière significative la différence entre les transitions X_{hh} observées et le calcul EFA pour un VBO de 0.6 eV.

même remarque peut être faite sur la figure 5.7.b où l'enlèvement d'une monocouche réduit considérablement le désaccord observé entre les énergies mesurées et celles calculées pour VBO de 0.6 eV.

Par contre, pour les spectres multilignes, ni l'un ni l'autre des deux modèles de calcul (EFA et TB) ne peut reproduire les énergies des différentes lignes observées dans les spectres des échantillons 205, 206 et 207. A partir d'une épaisseur située autour de 3 monocouches, les énergies observées deviennent légèrement supérieures aux valeurs calculées et l'écart augmente avec l'épaisseur. Autrement dit, si on admet l'hypothèse que ces lignes d'émissions proviennent de régions de terrasses équivalentes à des PQs d'InAs/InP de différents épaisseurs, on ne peut arriver qu'à la conclusion que les deux modèles sous estiment l'énergie d'émission des puits épais. Cependant, comme on l'a souligné dans le paragraphe précédent, la microscopie AFM [36] et TEM [38, 35] effectuée sur des échantillons InAs/InP possédant des spectres de PL similaires à ceux étudiés ici, a révélé que ces spectres à pics multiples peuvent provenir, selon les conditions de croissances, de terrasses ou d'îlots plus ou moins allongés suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Ces structures peuvent donc, dans certains cas, s'apparenter beaucoup plus à des bâtonnets qu'à des PQs purs, ce qui peut expliquer en partie la déviation des énergies observées de celles calculées pour des PQs purs (Extension latérale infinie). En effet, si ces émissions provenaient de familles d'îlots on peut supposer, dans ce cas, que le confinement latéral est non négligeable et par conséquent il peut modifier le potentiel total ressenti par l'exciton au point de faire augmenter l'énergie d'émission.

Néanmoins, l'effet du confinement latéral dû à la taille finie de ces structures reste beaucoup plus petit devant la différence observée qui peut aller jusqu'à 150 meV. En effet, le calcul [43] montre que dans le cas d'un îlot circulaire ayant un diamètre de 40 nm et une épaisseur de 2.4 nm, des valeurs qui sont proches de celles généralement obtenues par la microscopie AFM et TEM pour ces structures, l'effet du confinement latéral sur la position de la PL est de l'ordre de 20 meV et qu'une fluctuation $\Delta R \sim 20$ nm dans le rayon latéral de l'îlot engendre une variation de $\Delta E_{PL} \sim 10$ meV

dans l'énergie d'émission. Par contre, l'effet de la hauteur est beaucoup plus grand (> 100 meV) et constitue le paramètre pertinent dont va dépendre l'énergie de la PL. Ceci explique pourquoi malgré la dispersion latérale des tailles, qui peut varier d'un échantillon à un autre et d'une étude à une autre, selon les conditions de croissance utilisées, les différentes lignes observées dans les spectres de PL reviennent toujours pratiquement à la même position.

La deuxième hypothèse plausible qui reste pour expliquer cette différence entre les énergies calculées et mesurées est une possible diffusion du phosphore dans ces structures qui peut survenir lors du processus de croissance de la couche d'InAs et/ou pendant le dépôt de la couche chapeau de l'InP. En effet, lorsque on arrête la croissance de la couche d'InAs en coupant le flux d'As et en remettant celui de P, la couche d'InAs exposée, du fait qu'elle contient beaucoup de contrainte, reste instable et sa croissance ne s'arrête pas brusquement, les processus thermodynamiques régissant la croissance restant actifs. Il est fort probable que le changement 2D/3D qui survient dans le mode de croissance de la couche favorise d'avantage, en augmentant la surface exposée, l'échange As/P à la surface des îlots qui en continuant d'évoluer incorporent beaucoup plus de P que dans le cas d'une croissance 2D simple. Cette hypothèse est soutenue par la différence observée entre la forme des îlots d'InAs couverts et non couverts par la couche d'InP [130].

En se basant sur cette hypothèse on a représenté sur la figure 5.8 en ligne discontinue la variation de l'énergie de l'émission PL quand on suppose que les îlots sont formés d'un alliage $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ au lieu de l'InAs pur. Le calcul a été fait en utilisant le modèle EFA et en adoptant une image simple d'un PQ InAsP/InP avec des interfaces abruptes. Dans ce cas, comme on peut le voir sur la figure 5.8, on obtient un très bon accord entre les valeurs des énergies expérimentales et calculées des différentes lignes observées quand on prend une composition d'InAs $x = 88$ %. Enfin, il faut noter que l'état de contrainte de ces structures, quelque soit leurs tailles et géométrie, est différent de celui des puits minces ($d_{\text{InAs}} \leq 3$ MC) où la couche d'InAs (mouillage) est déformée de façon pseudomorphique. Ces structures prennent

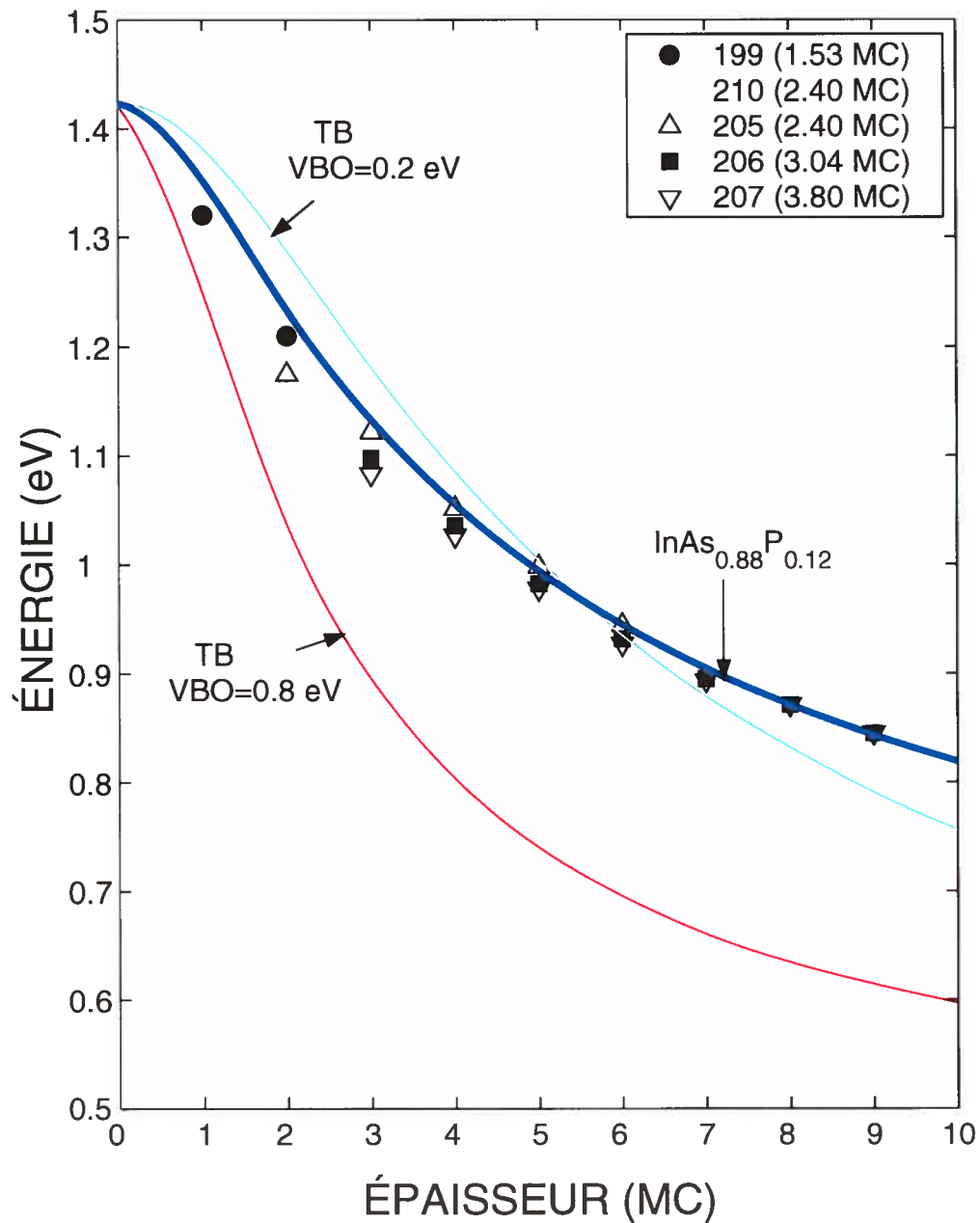


FIG. 5.8: Comparaison entre les énergies des pics observées dans les spectres de PL et de PLE, à $T = 6$ K, des différents échantillons étudiés et celles calculées par les deux modèles EFA et TB. Pour les échantillons 199 et 210, les valeurs représentées dans la figure correspondent aux résonances hh_1 mesurées par PLE. (bleu) : valeurs calculées par le modèle EFA pour un PQ carré InAs_{0.88}P_{0.12}/InP et un VBO = 0.4 eV, (cyan et rouge) : valeurs calculées par le modèle EFA pour un PQ carré InAs/InP et un VBO = 0.2 eV et 0.8 eV respectivement.

naissance suite à la relaxation de la couche contrainte et par conséquent devraient contenir moins de contrainte étant donné qu'elles sont totalement ou partiellement relaxées. Moins de contrainte dans ces structures implique un déplacement de la PL vers les faibles énergies et l'effet de la contrainte ne peut donc en aucun cas contribuer à l'explication de la différence observée.

En conclusion, on peut dire que la comparaison des mesures Raman et XRD discutées au chapitre 4 et les mesures de PL et de PLE vues et analysées dans ce chapitre a permis de dégager une assignation d'épaisseurs aux pics observés dans les spectres de PL et de PLE des PQs InAs/InP ultra-minces. Ainsi, avec cette attribution, l'émission d'un PQ InAs/InP possédant une épaisseur de puits égale à une monocouche est située autour de 1.30 ± 0.01 eV plutôt que d'autres valeurs plus grandes (1.35 eV et plus). D'autre part, cette attribution peut enlever ou réduire le désaccord reporté dans la littérature par certains auteurs [50, 55] entre les énergies calculées et mesurées expérimentalement. Cette différence peut provenir d'une surestimation de l'épaisseur du puits. En enlevant une monocouche aux épaisseurs assignées aux différentes énergies, on peut trouver un meilleur accord entre les valeurs expérimentales et théoriques. Ainsi, en dépit des difficultés qu'éprouve, dans certains cas, le modèle EFA à prédire les énergies de transitions des PQs très minces [131], il semble bien fonctionner encore même pour des PQs ultra-minces.

Enfin, comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, l'extrême sensibilité de la PL à la morphologie et aux fluctuations du potentiel à l'interface la rend moins adaptée à une estimation précise de l'épaisseur des couches ultra-minces. Un exemple sur cette difficulté est concrétisé par le cas des échantillons 205 et 210 pour lesquels la diffusion Raman donne des fréquences très proches de 243.3 et 242.8 cm^{-1} (voir dans Tab. 4.1) respectivement et d'un autre côté la technique XRD mesure exactement la même épaisseur (2.40 MC), par contre la PL donne des spectres totalement différents (fig. 5.2). Il est clair qu'en se fiant uniquement à la PL, il serait difficile de dire que ces spectres correspondent à des épaisseurs très proches.

5.3 Effet de la température

5.3.1 Introduction

Dans cette partie, nous avons étudié l'activation thermique des porteurs (excitons) par l'intermédiaire de l'analyse de l'évolution du spectre de la PL en fonction de la température. Cette analyse consiste à suivre l'évolution de l'énergie d'émission et la largeur des pics présents dans les spectres ainsi que l'intensité intégrée de la PL. Ces grandeurs sont influencées par les phénomènes de diffusion et de relaxation des porteurs de la barrière vers le puits et à l'intérieur de ce dernier. Ces deux processus se font entre les différents états localisés engendrés par la rugosité de l'interface et les fluctuations dans l'épaisseur de la couche d'InAs. Généralement, on observe une nette différence dans le comportement de la PL, avec la température, selon que la couche constituant le puits est une couche complète avec des interfaces plus ou moins abruptes, c'est à dire contenant un nombre faible d'états localisés, ou incomplète avec des structures d'îlots ou de BQs à sa surface. Un comportement peu commun de la PL avec la température peut survenir dans des échantillons d'InAs/InP contenant de telles structures comme, par exemple, l'augmentation de l'énergie d'émission et la diminution de la largeur des pics quand la température augmente. Ce phénomène se manifeste généralement à basse température entre 20 et 150 K et on l'a associé à une réorganisation thermique dans les taux d'occupation des différents états localisés.

5.3.2 Évolution des spectres de PL avec la température

L'évolution des spectres de PL des échantillons 200 et 204 à différentes températures allant de 5 à 300 K est schématisée dans les figures 5.9 et 5.10.

Pour mieux les visualiser, les spectres pris à haute température ont été multipliés par des facteurs de multiplication indiqués sur la figure. L'évolution générale des deux spectres est identique et se résume à une légère diminution dans l'intensité et l'énergie d'émission entre 5 et 100 K. Au delà de la température de 150 K l'intensité intégrée diminue rapidement avec l'augmentation de la température et disparaît presque complètement à $T = 300$ K. L'énergie d'émission quant à elle décroît de

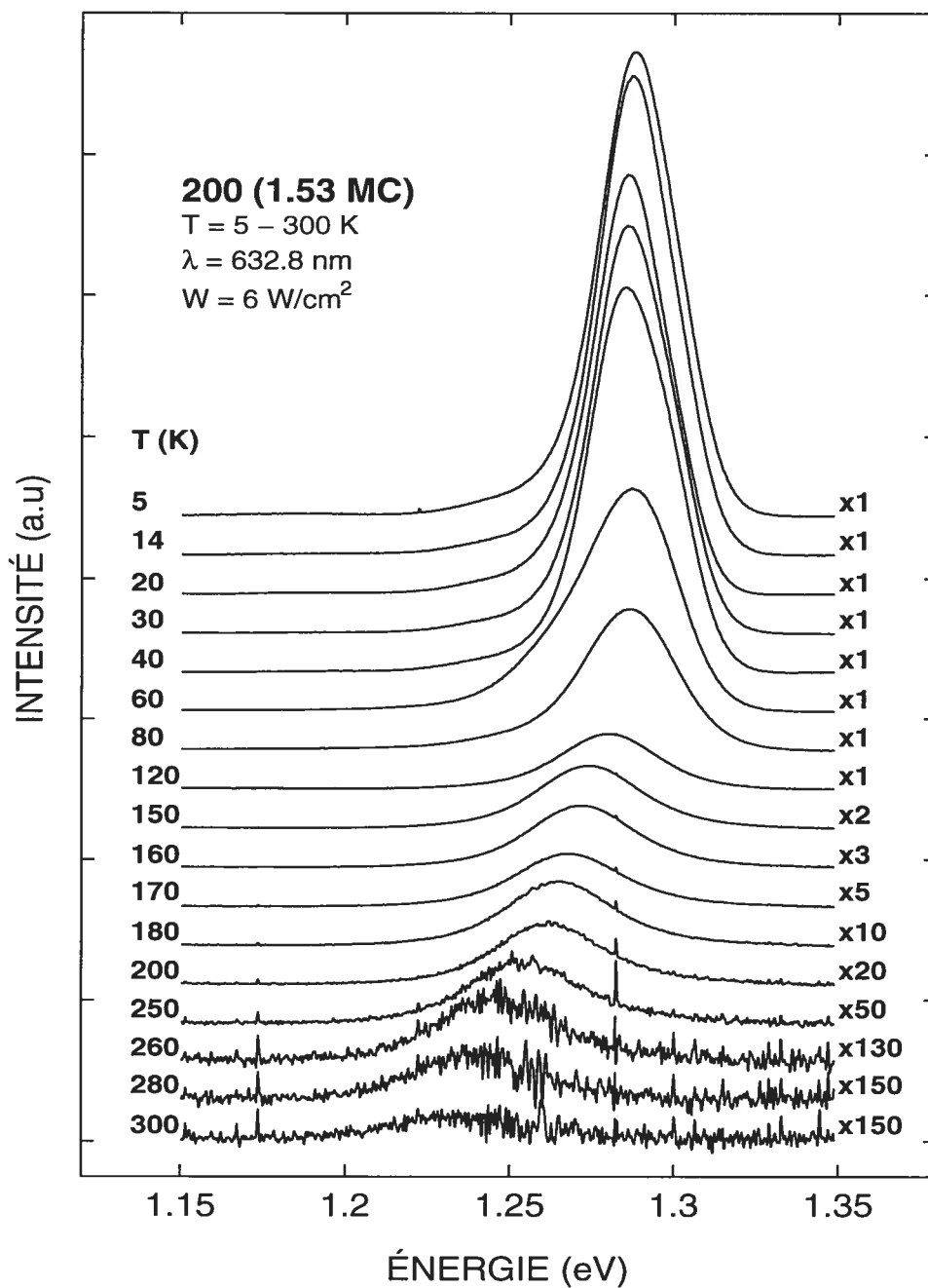


FIG. 5.9: Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 200.

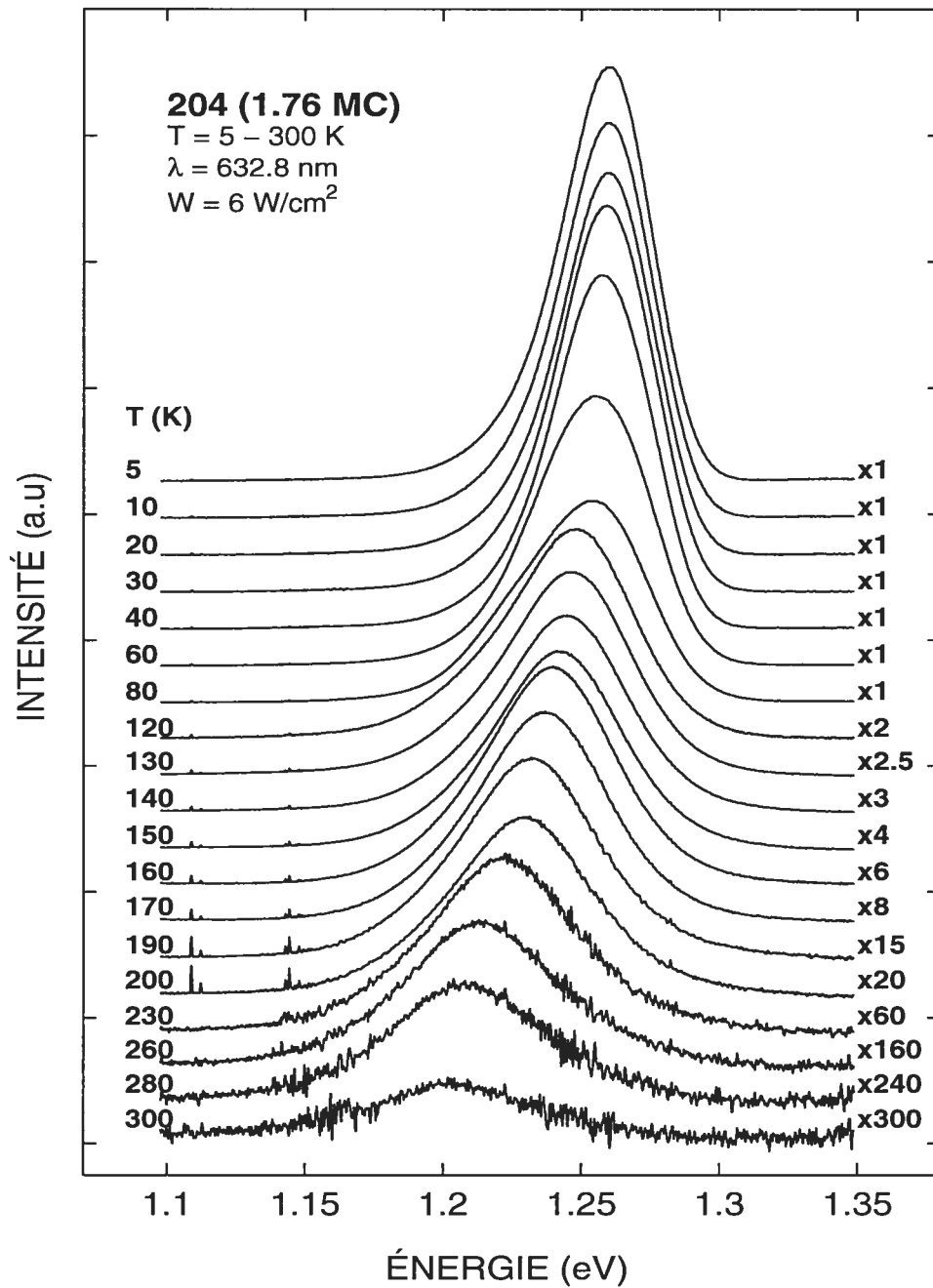


FIG. 5.10: Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 204.

façon monotonique parallèlement à l'augmentation de la largeur des pics. Aucune nouvelle structure qui peut être reliée à la présence d'impuretés, défauts ou à une fluctuation dans l'épaisseur n'a été détectée, ce qui témoigne de la très bonne qualité de ces échantillons.

Les figures 5.11, 5.12 et 5.13 montrent le changement dans les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 respectivement dans l'intervalle de température 5 à 300 K. D'une manière générale toutes les lignes présentes dans ces spectres évoluent de la même façon avec la température et leurs positions ne bougent pratiquement pas entre 5 et 50 K puis subissent une diminution rapide avec l'augmentation de la température. Cependant, l'effet le plus remarquable dans la PL de ces échantillons est qu'elle persiste même à haute température, contrairement aux échantillons 200 et 204, ces échantillons notamment les échantillons 206 et 207 continuent d'émettre de façon significative même à température ambiante.

Dans les paragraphes suivants nous allons étudier de façon quantitative l'évolution de ces spectres avec la température et essayer de montrer et expliquer la différence qui existe entre l'évolution des spectres de PL des échantillons 200 et 204 contenant un seul pic, d'une part et les spectres à pics multiples des échantillons 205, 206 et 207 d'autre part.

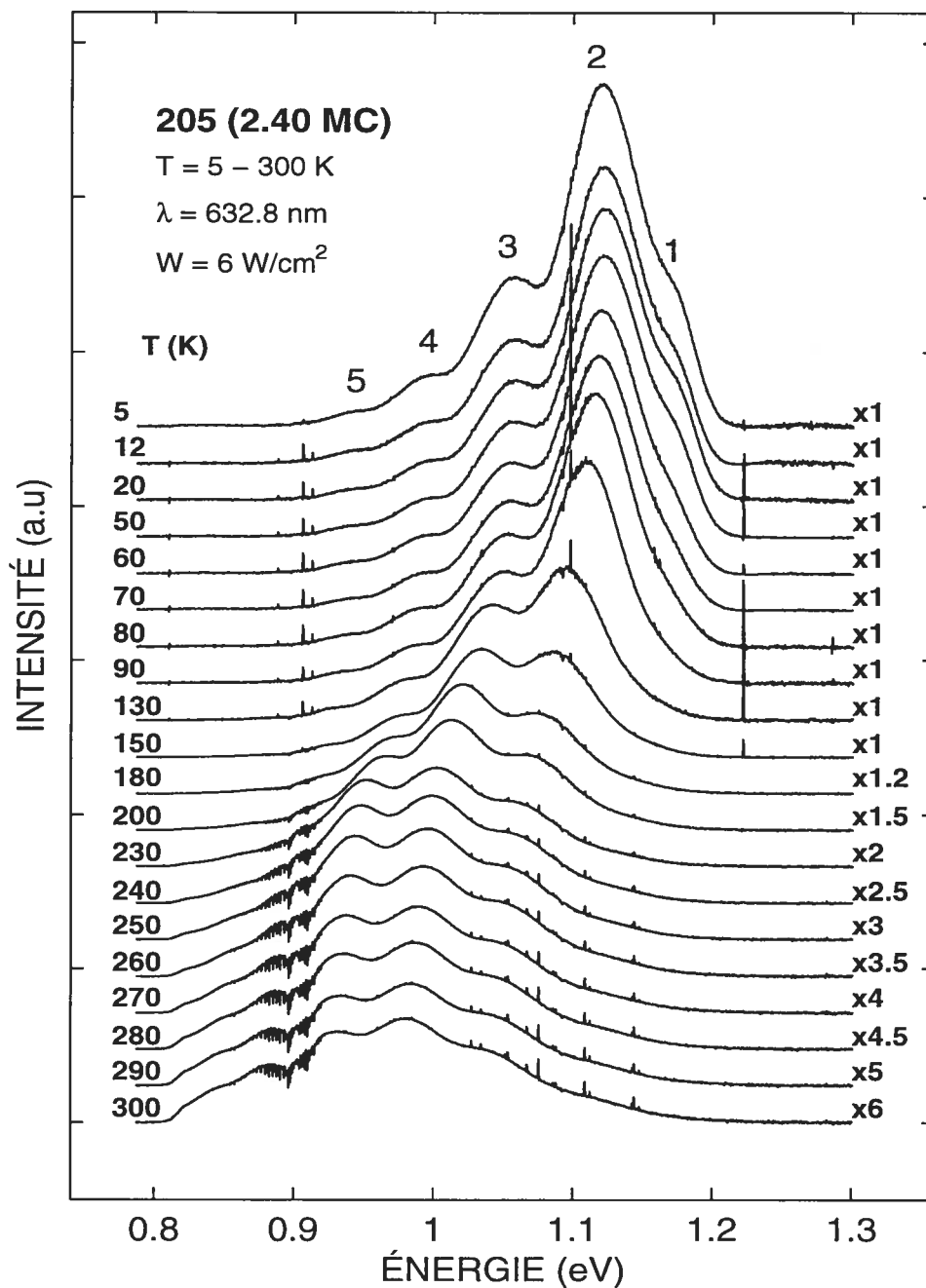


FIG. 5.11: Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 205. Les pics sont numérotés selon le classement du tableau 5.2 (p.103).

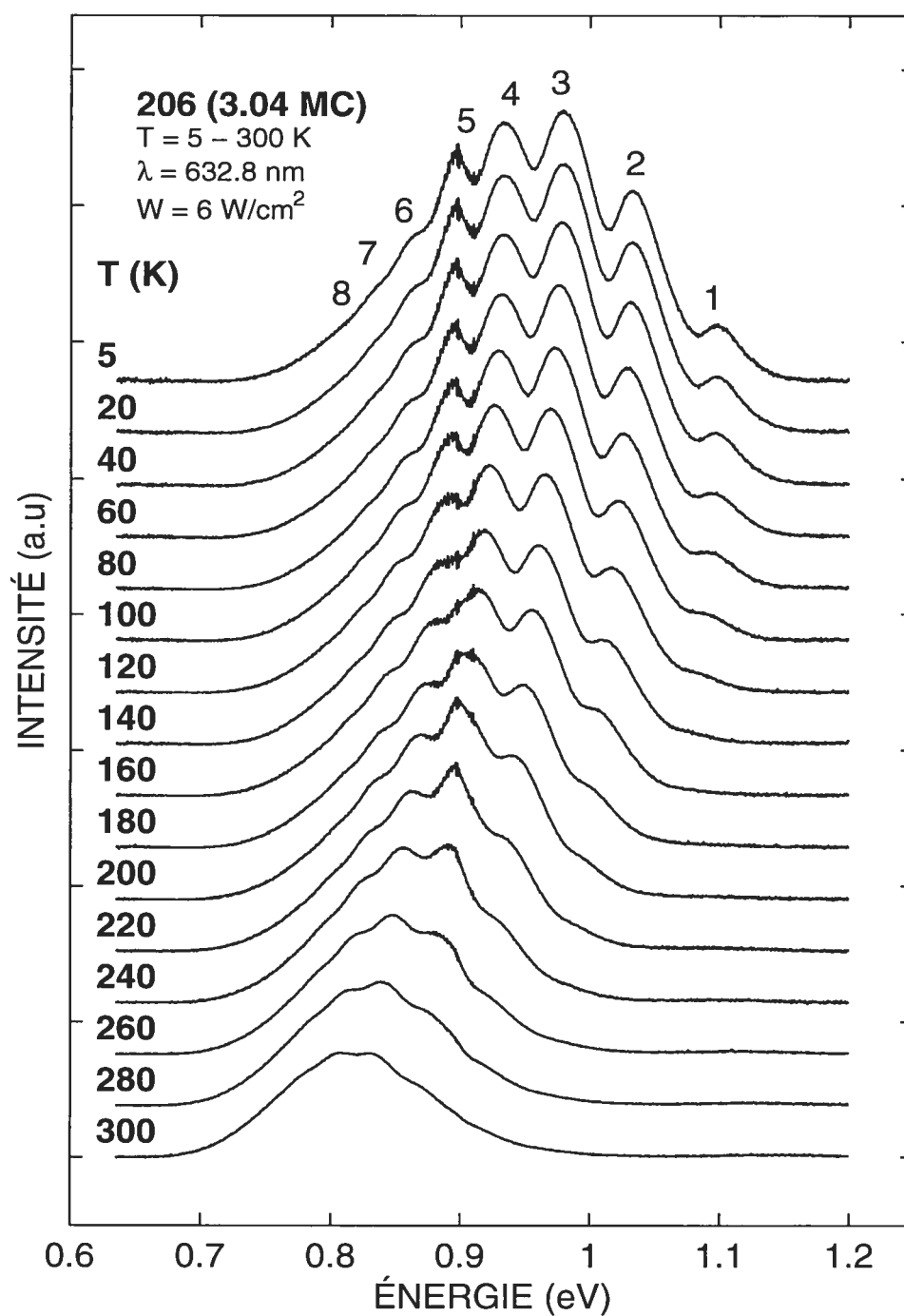


FIG. 5.12: Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 206. Les pics sont numérotés selon le classement du tableau 5.2 (p.103).

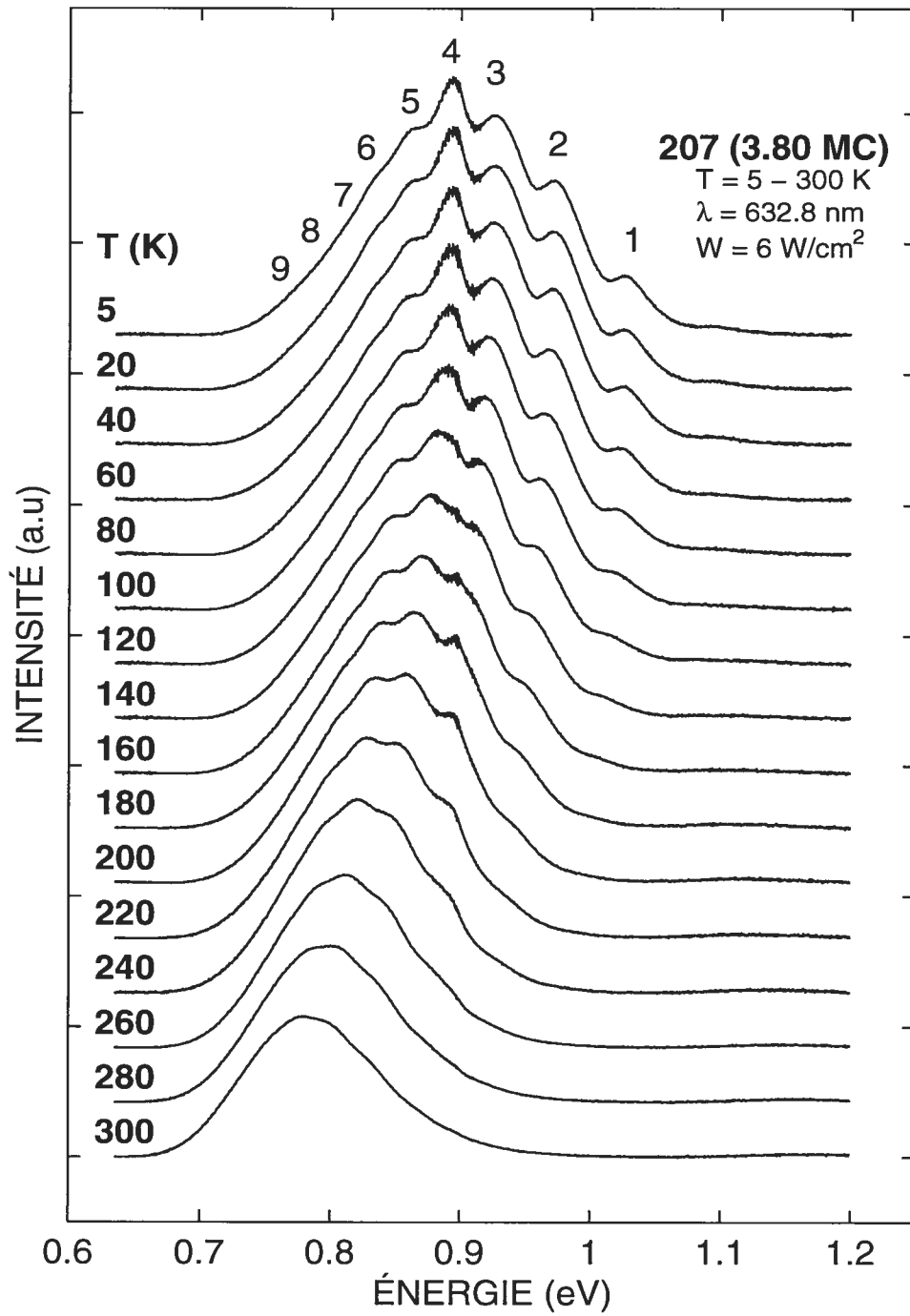


FIG. 5.13: Évolution avec la température du spectre de PL de l'échantillon 207. Les pics sont numérotés selon le classement du tableau 5.2 (p.103).

5.3.3 Effet de la température sur l'énergie de l'émission PL

Pour mieux quantifier la variation de l'énergie de la PL avec la température nous avons tracé dans les figures 5.14 et 5.15 la variation de l'énergie du maximum de la PL observée dans les différents échantillons en fonction de la température. Sur ces figures, il est facile de constater qu'il y a deux types de variation. Quand l'épaisseur de la couche d'InAs (échantillons 200 et 204) est inférieure à une certaine épaisseur critique proche de 2.4 MC la diminution de l'énergie d'émission, pour des températures supérieures à 100 K, suit la variation du gap d'InAs volumique selon l'équation semi-empirique de Varshni [132] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T - \beta} \quad (5.1)$$

où $E_g(0)$ est la valeur du gap à la température $T = 0$ K, α et β sont des constantes qui pour l'InAs volumique sont estimées respectivement à $\alpha = 0.276$ meV/K et $\beta = 93$ K [133]. Dans les figures 5.14 et 5.15 la variation du gap d'InAs en fonction de la température (Eq. 5.1) est représentée par la courbe continue qui a été déplacée verticalement pour s'ajuster aux valeurs expérimentales. Ce type de variation est souvent observé dans les PQs est dû principalement à une réduction dans les énergies des gaps de l'InAs et de l'InP quand la température augmente. Cependant, on note une légère augmentation dans l'énergie d'émission de l'échantillon 200 entre les températures 50 et 100 K. Cette augmentation inattendue est observée en particulier dans des échantillons de BQs et connue dans la littérature sous le nom de forme S (S shape). Ce phénomène, comme on l'a mentionné dans l'introduction, est dû au processus de diffusion et de réorganisation des populations de porteurs dans les différents états localisés. L'augmentation de l'énergie d'émission est la conséquence d'une réoccupation, suite à l'augmentation de l'énergie d'activation des excitons, de certains minimums de potentiel locaux de haute énergie dont la barrière énergétique est si faible qu'il est facile de les faire vider de leur population au début du chauffage à basse température.

D'autre part, quand l'épaisseur de la couche est plus grande que 2.4 MC (échan-

tillons 205, 206 et 207), on a constaté, comme on l'a dit précédemment, que le déplacement de l'énergie d'émission des différentes composantes de la PL varie pratiquement de la même manière (voir fig. 5.11, 5.12 et 5.13). Dans la figure 5.15 on a représenté la variation de la position en énergie de deux pics représentatifs observés dans chacun des spectres de PL des échantillons 205 (notés 2 et 3 dans la figure 5.11) et 206 (notés 3 et 4 dans la figure 5.12) qui sont situés, à la température de 5 K à 1.12; 1.05 et 0.98; 0.93 eV respectivement. Leur représentativité vient du fait qu'ils sont situés au milieu des bandes d'émissions et restent suffisamment intenses pour qu'on puisse suivre leur évolution sur toute la gamme de températures étudiées. Dans la figure 5.15 on peut voir qu'en augmentant la température au delà de 100 K la diminution de l'énergie des différentes lignes est plus grande que celle du gap d'InAs et le taux de décroissance varie d'un échantillon à un autre. Par exemple, entre les températures 130 et 300 K on mesure un taux de 0.33 meV/K pour l'échantillon 205 et 0.40 meV/K pour l'échantillons 206 contre 0.28 meV/K pour le gap d'InAs.

Ce comportement peu commun de la PL avec la température est relié à la structure intrinsèque de chaque échantillon dans le sens que l'énergie de l'émission PL dépend essentiellement de la distribution et de l'énergie de confinement des différents minimums de potentiel dans chaque échantillon. De ce fait, l'émission totale de la PL (spectre), à une température donnée T , va refléter le peuplement des différents minimums où les porteurs se recombinent. A basse température, à cause de leur faible mobilité, la majorité des paires électron-trou sont rapidement capturées par les premiers minimums de potentiel rencontrés non loin de l'endroit où ils ont été créés. Leur énergie d'activation étant faible, ils demeurent piégés dans ces minimums jusqu'à ce qu'ils se recombinent. En conséquence, le spectre de la PL à basse température va être constitué d'émissions provenant de ces états localisés et sa forme reflète l'abondance de ces états. Quand la température augmente la grande mobilité des porteurs leur permet, maintenant, de parcourir des distances plus grandes en surmontant les petites barrières de potentiel et de diffuser vers des niveaux de plus basse énergie. Tant que la température continue d'augmenter ce phénomène

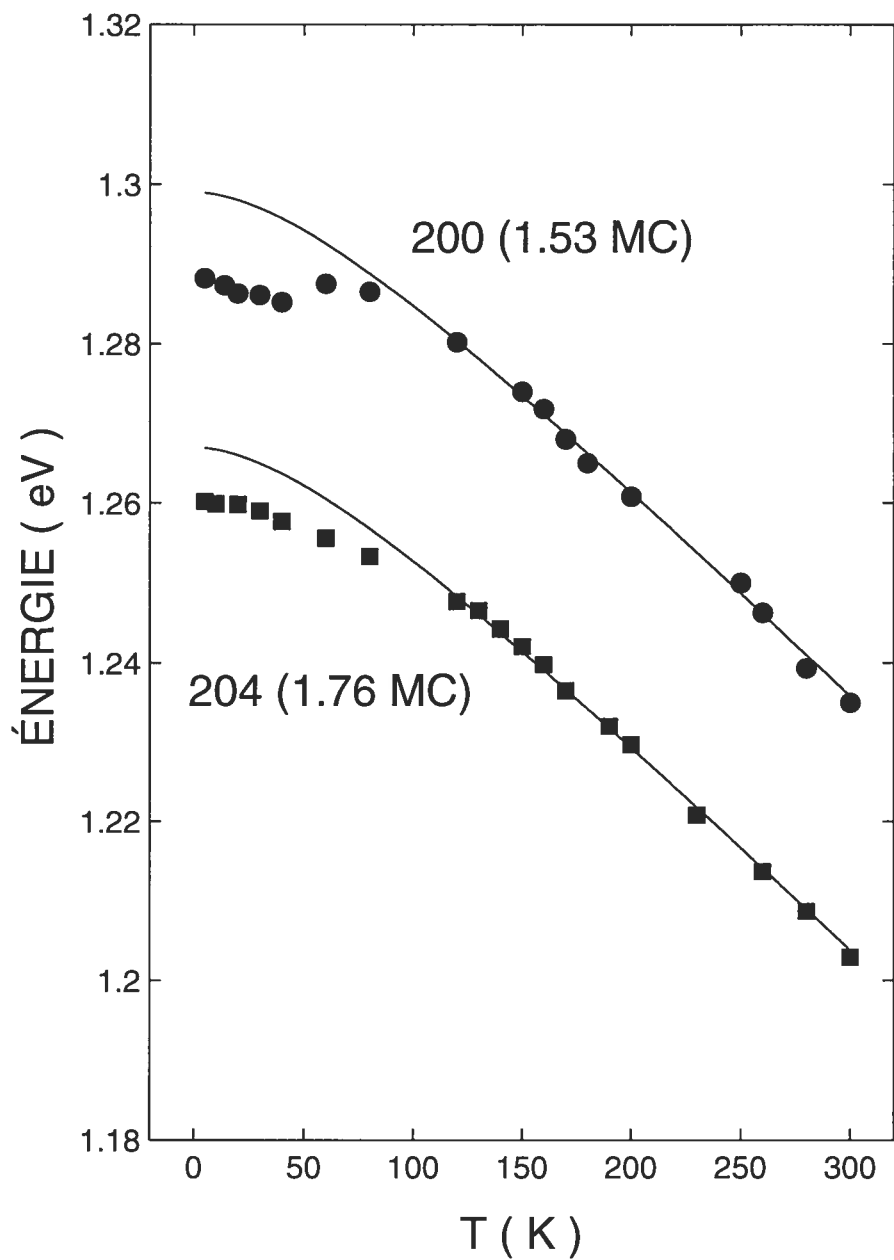


FIG. 5.14: Variation en fonction de la température de l'énergie des pics observés dans les spectres de PL des échantillons 200 et 204. (cercles) : échantillon 200, (carrés) : échantillon 204, (ligne continue) : Gap d'InAs, selon la loi de Varshni [132], déplacé vers le haut pour s'ajuster aux valeurs expérimentales.

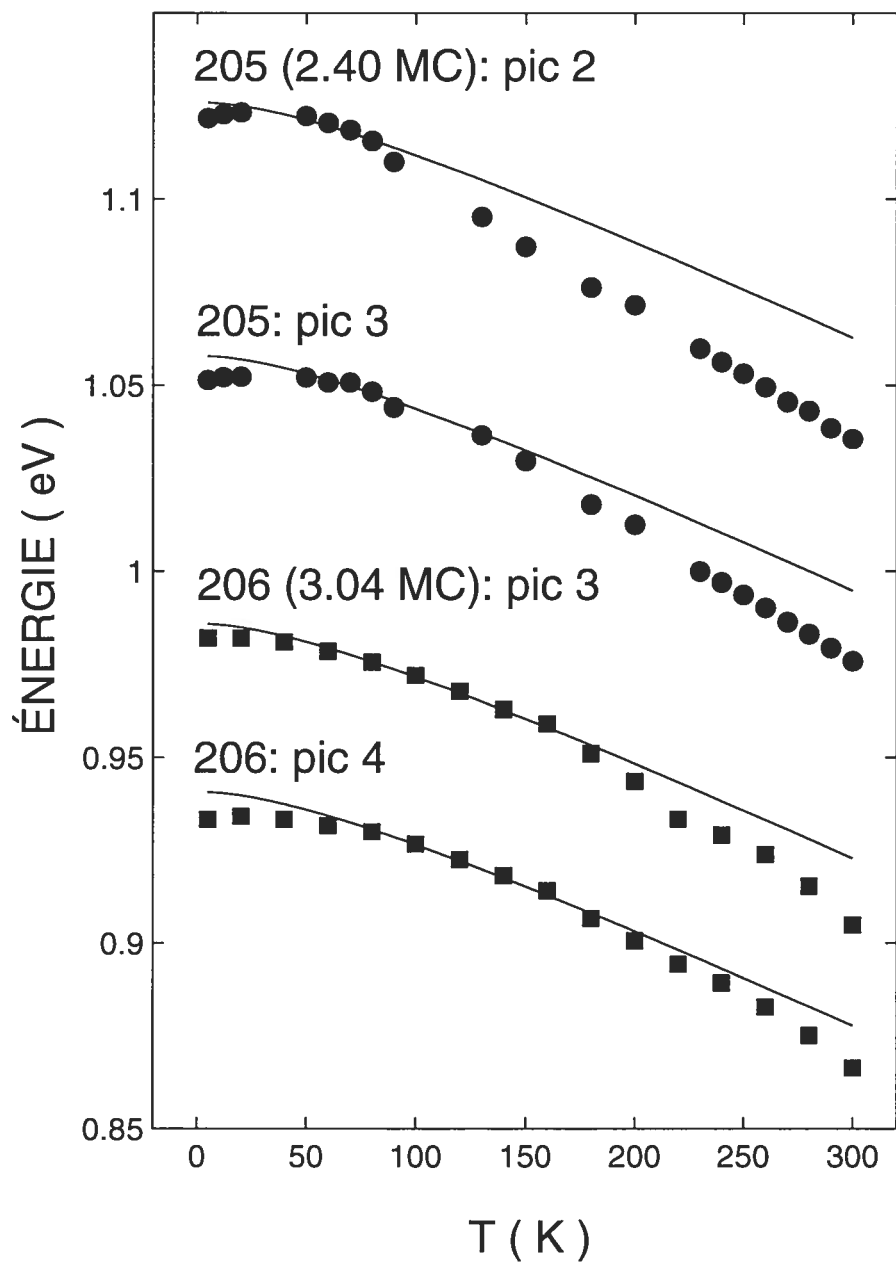


FIG. 5.15: Variation en fonction de la température de l'énergie du deuxième et troisième pic (notés 2 et 3 dans la figure 5.11) et du troisième et quatrième pic (notés 3 et 4 dans la figure 5.12) observés dans les spectres des échantillons 205 et 206 respectivement. (cercles) : échantillon 205, (carrés) : échantillon 206, (Ligne continue) : Gap d'InAs déplacé vers le haut pour s'ajuster aux valeurs expérimentales.

se poursuit et provoque des changements dans les taux d'occupation et par le fait même dans le couplage entre les niveaux d'énergie, créant ainsi de nouveaux canaux pour la relaxation et la diffusion des porteurs. En conséquence, l'évolution de l'état énergétique du système avec la température, c'est-à-dire, la densité d'états et le taux d'occupation des niveaux dans l'ensemble des minimums, va dépendre en particulier de la structure de ces derniers. Le résultat final est que l'évolution de l'énergie de la PL dans les échantillons contenant des structures d'îlots ou de BQs ne va pas suivre simplement celle du gap du matériau dont-ils sont constitués, mais aussi la façon avec laquelle ils vont interagir entre eux.

Néanmoins, les taux de diminution de l'énergie observés dans les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 restent loin des valeurs généralement observées dans les systèmes de BQs InAs/InP (0.89 meV/K) [134] ou InAs/GaAs [135, 136] et semblent prendre plutôt des valeurs intermédiaires entre celles observées généralement pour les PQs et BQs. Ce qui peut refléter d'un côté un certain comportement 2D des régions (îlots) d'où proviennent les différentes lignes de PL et d'un autre côté un écart non négligeable qui peut être dû, comme on l'a souligné précédemment, à l'existence d'un effet de confinement latéral.

5.3.4 Couche de mouillage

En général il est plutôt rare d'observer, à basse température, le pic d'émission provenant de la couche de mouillage dans les spectres de PL d'échantillons d'InAs/InP contenant des BQs ou des FQs. La raison est que la plupart des paires électron-trous, créés en majorité dans la barrière, diffusent vers les niveaux de plus basse énergie situés dans les BQs après avoir transité par la couche de mouillage. De ce fait, la plupart de ces paires électrons-trous vont se recombiner dans les BQs et par conséquent les spectres de PL de tels échantillons vont contenir essentiellement le signal provenant des BQs. Cependant, lorsqu'on augmente la température, la situation change et un certain nombre d'excitons confinés initialement dans les BQs acquièrent suffisamment d'énergie due à l'activation thermique et arrivent à passer dans la couche

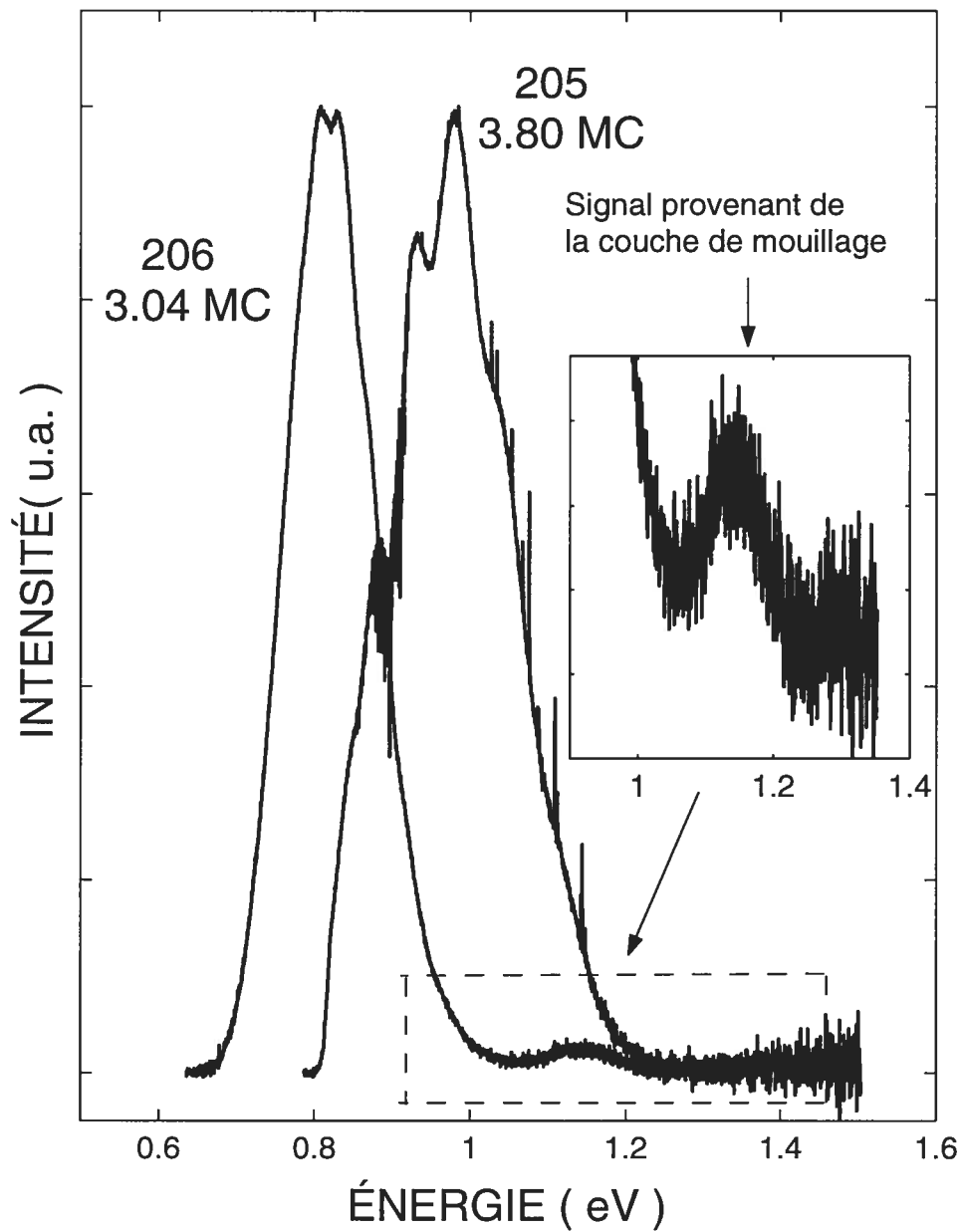


FIG. 5.16: Spectres de PL des échantillons 205 et 206 pris à la température $T = 300$ K. Pour mieux visualiser l'émission de la couche de mouillage on a représenté, en insert, un agrandissement de la zone encadrée dans le spectre de l'échantillon 206 où se situe cette émission.

de mouillage où ils peuvent s'annihiler radiativement. Ce nombre est d'autant plus grand que la température est élevée et fait que l'intensité du signal provenant de la couche de mouillage devient suffisamment intense pour qu'il soit visible dans le spectre de la PL. Ce phénomène, dans notre cas, est observé clairement dans les spectres de PL des échantillons 206 et 207 où on peut voir, à haute température (> 200 K), l'apparition d'un nouveau pic situé, à 300 K, autour de 1.15 eV. Étant donné le caractère 2D de la couche de mouillage on s'attend à ce que la position de ce pic varie linéairement avec la température. A basse température (~ 5 K) on estime son énergie à 1.23 eV, une valeur très proche de celle généralement observée à basse température et assignée à l'émission de la couche de mouillage dans le système InAs/InP [17, 35, 137]. Aussi, son énergie est très proche de celle calculée pour un PQ InAs/InP ayant une épaisseur de deux monocouches. Ce résultat est en parfait accord avec celui déjà obtenu dans le chapitre 4 par l'étude Raman où on a vu que les spectres Raman des échantillons 205, 206 et 207 contenaient un pic très intense dont la fréquence Raman est proche de celle calculée pour un PQ de deux MC.

5.3.5 Effet de la température sur la largeur des pics

La variation de la largeur des pics présents dans les spectres de la PL en fonction de la température permet aussi d'obtenir des informations sur la distribution des énergies de localisations des porteurs et sur leurs relaxations. Dans la figure 5.17, on a schématisé la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics observés dans les spectres de PL des échantillons 200 et 204 ainsi que celle des bandes d'émissions observées dans les spectres de PL des échantillons 205 et 206. Pour les échantillons 200 et 204 on observe, sur toute la gamme de températures étudiées (5 à 300 K), une croissance quasi monotone de la largeur des pics (FWHM) avec l'augmentation de la température qui est due à une augmentation dans l'interaction electron-phonon [138].

Par ailleurs, pour les échantillons 206 et 207, on observe un comportement tout à fait différent. Entre 5 et 120 K, la largeur de leurs bandes d'émission est prati-

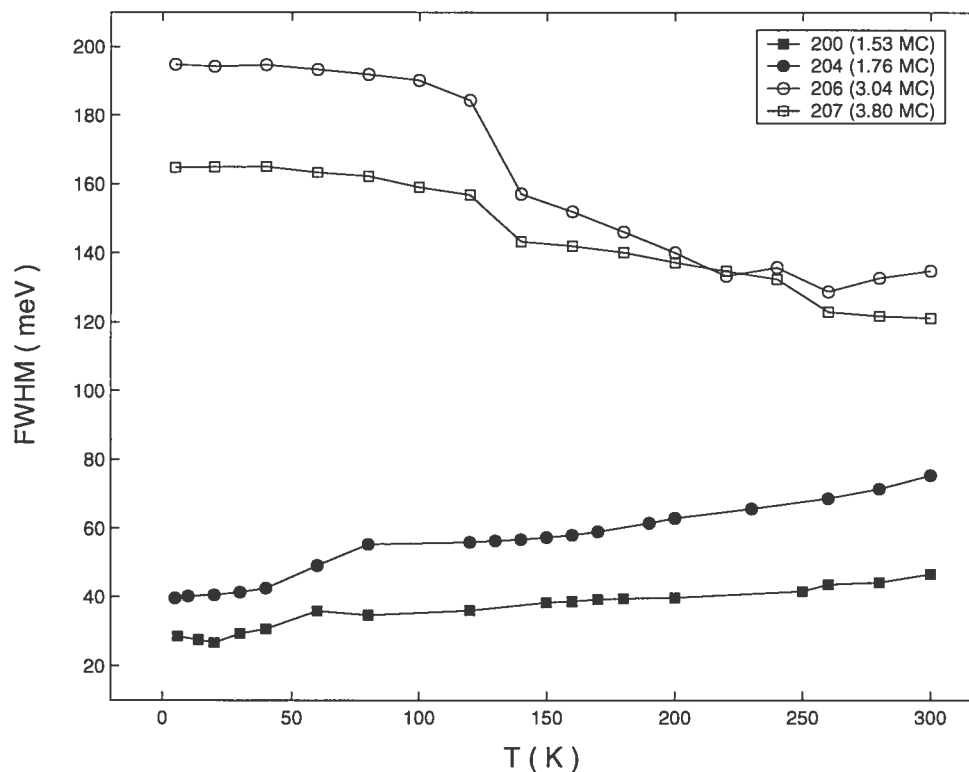


FIG. 5.17: Variation avec la température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics et des bandes d'émissions observées dans les spectres de PL des échantillons 200, 204, 206 et 207.

quement constante et varie peu avec la température. Au delà de 120 K le FWHM diminue de façon continue avec la température avec un taux de 0.47 meV/K pour l'échantillon 206 et 0.20 meV/K pour l'échantillon 207. Passé 250 K on commence à observer une légère augmentation pour l'échantillon 206 à l'opposé de l'échantillon 207 où la largeur du pic reste pratiquement constante. La diminution de la largeur du pic de PL avec l'augmentation de la température est anormale mais possible. En effet, une diminution similaire dans la largeur des pics, quand la température augmente, a été déjà reportée dans la littérature sur des échantillons contenant des BQs d'InAs/InP [134] et d'InAs/GaAs [139] et sur des fils quantiques [140] où on a mesuré, entre les températures 15 et 130 K, une diminution dans la largeur des pics de l'ordre de 20 meV. Cette diminution dans la largeur des pics est attribuée à

l'existence d'états localisés dans les échantillons et peut être expliquée de la manière suivante : à basse température, la position et la largeur d'un pic de PL dépendent essentiellement, comme on l'a dit précédemment, de la distribution des minimums de potentiel locaux (créés par la rugosité et les fluctuations d'épaisseur et/ou de composition à l'interface) où les excitons sont piégés par le potentiel de confinement et vont pouvoir se recombinaison à ces basses températures. Quand la température augmente, l'énergie d'activation permet à un certain nombre d'excitons de surmonter les barrières de potentiel qui les retiennent et de diffuser plus loin pour trouver des minimums d'énergie encore plus bas dont le nombre est évidemment inférieur au nombre total des minimums. Ce sous ensemble de minimums a certainement une distribution énergétique plus uniforme ce qui va, par conséquent, contribuer à réduire la largeur du pic de la PL.

Il est aussi intéressant de suivre, dans les spectres à multilignes, la variation en fonction de la température de largeur (FWHM) d'un seul pic. À cet effet, nous avons tracé sur la figure 5.18 la variation en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du deuxième pic situé à 1.12 eV dans le spectre de PL de l'échantillon 205 (voir fig. 5.11) ainsi que le troisième pic situé à 0.98 eV dans les spectres de PL des échantillons 206 et 207 (voir fig. 5.12 et 5.13), pour des fins de comparaison nous avons aussi représenté celle des deux pics de PL des échantillons 200 et 204. Il est facile de voir dans la figure 5.18 que dans le cas d'un seul pic le FWHM reste pratiquement constant et varie peu par rapport aux pics des échantillons 200 et 204. En effet, entre 5 et 200 K on observe une augmentation dans la largeur de l'ordre de 4 et 10 meV pour le troisième pic du 206 et 207 contre 15 et 20 meV pour ceux du 200 et 204 respectivement. Cette faible variation dans le FWHM témoigne de la présence d'un certain caractère 0D dans les structures d'ou proviennent les différentes lignes constituant les spectres de PL des échantillons 206 et 207. En effet, dans un BQ (0D) la diffusion d'un exciton par un phonon (LO) est moins probable que dans le cas d'un PQ (2D) ou d'un matériau volumique (3D). Ceci est dû au fait qu'à 0D la quantification de l'énergie est totale, c'est-à-dire, dans

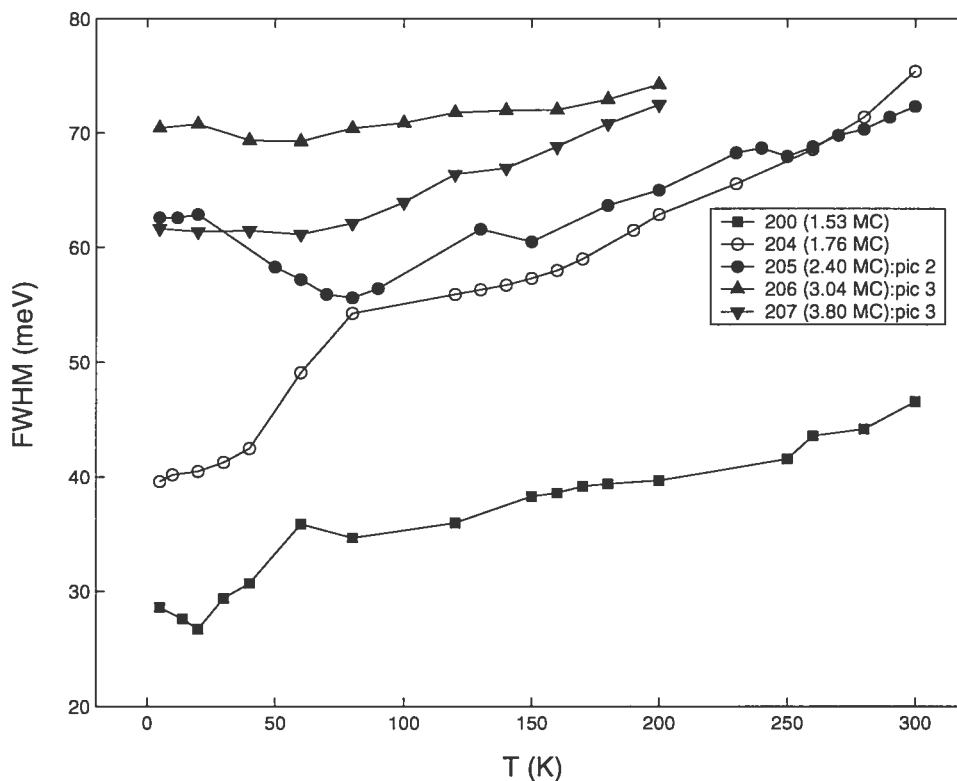


FIG. 5.18: Variation en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic situé à 1.12 eV dans le spectre de PL de l'échantillon 205 (noté 2 dans la figure 5.11) ainsi que le pic situé à 0.98 eV dans les spectres de PL des échantillons 206 et 207 (noté 3 dans les figures 5.12 et 5.13), pour des fins de comparaison, nous avons aussi représenté celle des deux pics de PL des échantillons 200 et 204

les trois directions et la diffusion d'un exciton par un phonon entre deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 exige que ce phonon ait la bonne énergie $\omega_{LO} = \Delta E_{12}$ qui doit être exactement égale à la séparation ΔE_{12} entre ces deux niveaux d'énergie. Cette condition draconienne limite énormément le nombre de phonons qui sont susceptibles d'interagir avec les excitons et par conséquent à 0D on s'attend à ce qu'il n'y ait aucun effet notable de la température sur la largeur des pics excitoniques.

5.3.6 Évolution de l'intensité intégrée avec la température

Sur les figures 5.19 et 5.20 est représentée la variation en température de l'intensité intégrée des différentes bandes d'émission observées dans les spectres de la PL des cinq échantillons étudiés. Encore, comme dans le cas des largeurs des pics (FWHM), on observe une nette différence dans la variation de l'intensité de la PL entre les échantillons 200, 204 d'un côté et les échantillons 205, 206 et 207 d'un autre côté, c'est-à-dire, entre les spectres de PL à pic unique et ceux à pic multiples. Sur la figure 5.19 on peut voir que l'intensité de la PL des échantillons 200 et 204 chute rapidement avec l'augmentation de la température et disparaît presque complètement à température ambiante où elle ne garde que 0.06 % de sa valeur initiale à $T = 5$ K pour l'échantillon 200 et 0.09 % pour l'échantillon 204. Le gros de l'intensité est perdu entre les températures 50 et 200 K où on s'attend à un accroissement de l'émission thermique des porteurs (électrons et trous) de l'intérieur du puits vers la barrière de l'InP. Cette émission thermique est la principale cause de l'extinction de la PL lorsque la température augmente, comme on va le voir dans le paragraphe suivant quand on mesure l'énergie d'activation thermique à partir des graphes d'Arrhenius. Cependant, il faut noter qu'on observe, particulièrement pour ces deux échantillons, une légère augmentation dans l'intensité de leur PL dans l'intervalle de température 20 à 50 K. Cette augmentation est pour le moins un peu bizarre et a été déjà rapportée dans la littérature [56, 141]. Elle peut être due à l'existence d'états localisés ou pièges non radiatifs qui arrivent, à basse température, à capturer un certain nombre d'excitons qui ne tardent pas, par la suite, à relâcher quand la température augmente. Ces excitons vont, par conséquent, pouvoir contribuer à l'accroissement de l'intensité de la PL en diffusant vers des centres de recombinaisons radiatives. D'autre part, pour l'autre groupe d'échantillons, on note une diminution beaucoup plus faible dans l'intensité de la PL avec l'augmentation de la température. Par exemple, pour l'échantillon 205 on mesure à température ambiante une intensité de PL égale à 9 % de sa valeur à $T = 5$ K, ce qui est 100 fois plus grand que dans le cas de l'échantillons 200. Enfin, les échantillons 206 et 207 continuent d'émettre de

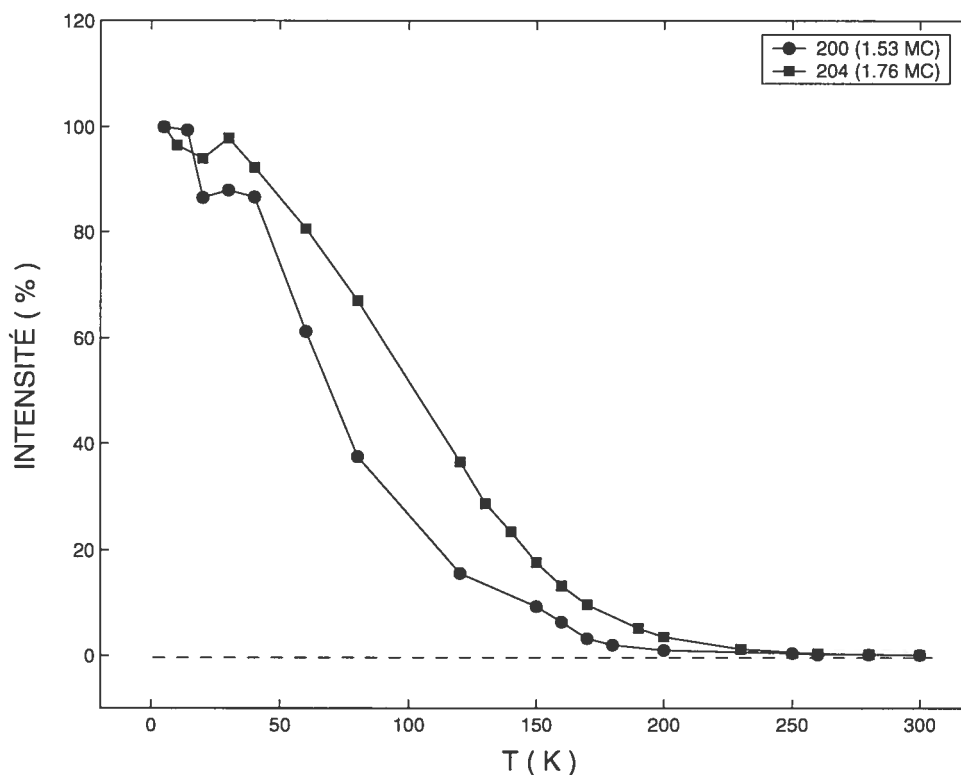


FIG. 5.19: Variation avec la température de l'intensité intégrée émise dans les spectres de PL des échantillons 200 et 204 mesurée en (%) par rapport à sa valeur à $T = 5$ K. La ligne discontinue correspond à 0 % d'intensité.

manière significative même à température ambiante et l'intensité de leurs PL garde une partie importante de sa valeur initiale à $T = 5$ K, soit 30% pour le 206 et 45% pour le 207. Cette capacité d'émettre et la persistance de la PL à des températures aussi élevées que l'ambiante est due, d'une part au très fort potentiel de confinement qui arrive à empêcher une émission thermique massive des excitons de l'intérieur des îlots vers la barrière ou la couche de mouillage, d'autre part au confinement spatial des porteurs dans les îlots dans les trois directions de mouvement qui, dans ce cas on le sait, limite énormément le processus de diffusion par phonons et peut donner lieu au phénomène connu sous le nom de phonon bottleneck. C'est ainsi que la combinaison de ces deux effets permet au processus de recombinaison radiative de se maintenir à des températures aussi élevées que l'ambiante.

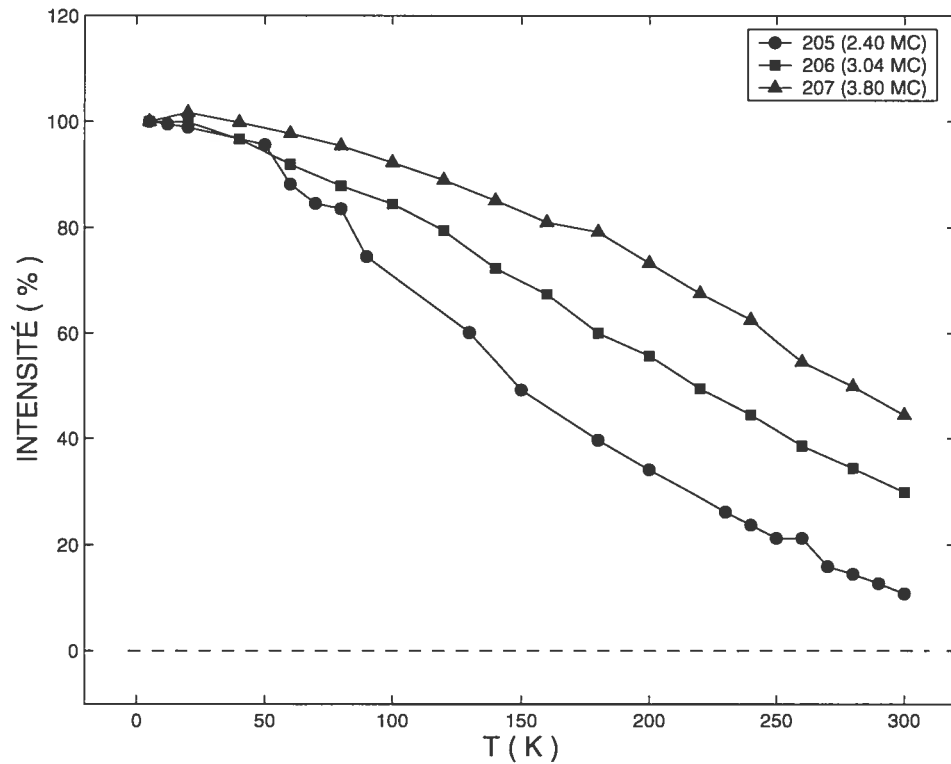


FIG. 5.20: Variation avec la température de l'intensité intégrée émise dans les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 mesurée en (%) par rapport à sa valeur à $T = 5$ K. La ligne discontinue correspond à 0 % d'intensité.

5.3.7 Émission thermique des porteurs

Dans la figure 5.21 on a représenté la variation de l'intensité intégrée de la PL en fonction de la température dans une échelle semi-log. La représentation du log de l'intensité en fonction de l'inverse de la température, connue sous le nom de graphe d'Arrhenius, permet la détermination de l'énergie d'activation. Pour des fins de comparaison, l'intensité des différents échantillons a été normalisée en la divisant par sa valeur à $T = 5$ K et les courbes éclatées verticalement. A haute température toutes les courbes tendent vers des droites dont la pente est égale à l'énergie d'activation thermique des différents puits de potentiel. Cette énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire à l'émission des excitons de l'intérieur du puits vers la barrière et peut être calculée en utilisant un modèle standard de puits carré fini pourvu qu'on

connaît les discontinuités des bandes (VBO ou VCO) d'énergie.

Dans le but d'extraire l'énergie d'activation ΔE et voir si l'extinction observée dans la PL quand la température augmente est due au phénomène d'émission thermique des excitons ou porteurs de l'intérieur du puits vers la barrière de l'InP, on a ajusté nos données expérimentales à la relation [142] :

$$I = \frac{I_o}{[1 + C \exp(\frac{-\Delta E}{k_B T})]}, \quad (5.2)$$

où : I est l'intensité de la PL, I_o et C sont des constantes, ΔE l'énergie d'activation, T la température et k_B la constante de Boltzman.

Cette relation, qui exprime la dépendance en température de l'intensité de l'émission PL d'un PQ a été calculée en assumant qu'à chaque température il existe un équilibre thermique entre les taux d'émission et de capture des porteurs dans le puits. L'extinction de la PL quand la température augmente est due, d'après ce modèle, à une croissance dans le taux d'émission des excitons de l'intérieur du puits vers la barrière où les mécanismes de recombinaison non radiative dominant.

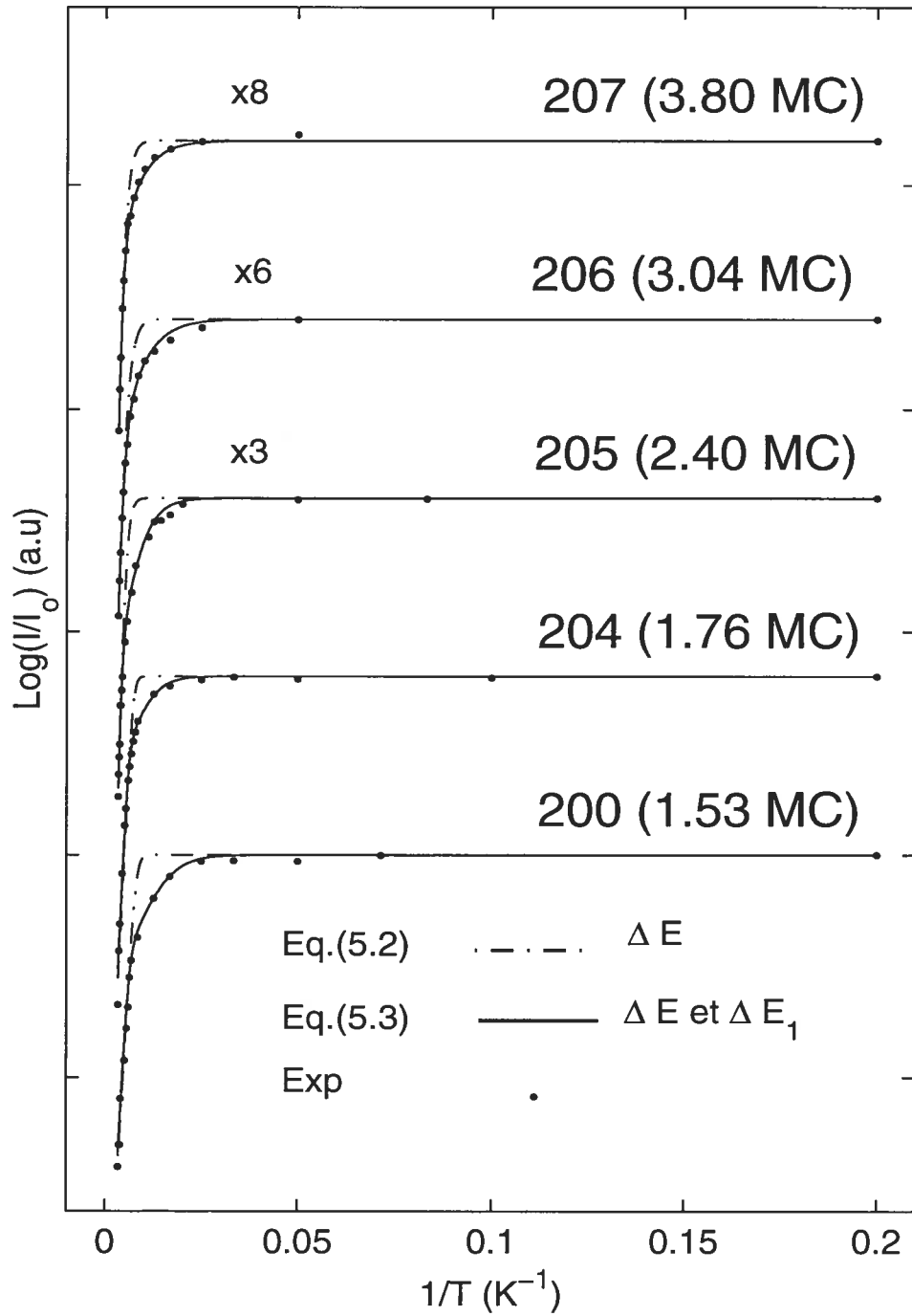


FIG. 5.21: Graphes d'Arrhenius représentant la variation de $\log(I_{PL}/I_0)$ en fonction de l'inverse de la température des cinq échantillons étudiés. Pour la clarté, l'intensité a été normalisée par sa valeur à 5 K et les graphes ont été traduits vers le haut.

TAB. 5.4: Paramètres de modélisation de l'intensité intégrée de la PL par les équations 5.2 et 5.3 en utilisant une et deux énergies d'activation respectivement. E_{WL} , dans la dernière colonne, désigne l'énergie de la couche de mouillage estimée à 1.23 eV à $T = 5$ K.

Échantillon	I_o (u.a.)	C	ΔE (meV)	C_1	ΔE_1 (meV)	$E_g^{InP} - E_{PL}$ (meV)	$E_{WL} - \Delta E$ (eV)
200							
(Eq.5.2)	1	15×10^4	130			135	
(Eq.5.3)	1	18×10^6	140	30.0	20	135	
204							
(Eq.5.2)	1	35×10^4	155			163	
(Eq.5.3)	1	5×10^5	170	20.0	25	163	
205							
(Eq.5.2)	1	5×10^2	107				1.12
(Eq.5.3)	1	4×10^2	108	3.0	18		1.11
206							
(Eq.5.2)	1	29	65				1.17
(Eq.5.3)	1	45	87	1.2	16		1.14
207							
(Eq.5.2)	1	22	74				1.16
(Eq.5.3)	1	58	108	0.7	17		1.12

Le tableau 5.4 contient les valeurs des paramètres qui donnent le meilleur ajustement des données expérimentales à l'équation 5.2. Dans ce tableau on peut voir que les énergies d'activation des échantillons 200 et 204 sont très proches de la différence en énergie entre leur PL et le gap d'InP, ce qui montre que l'extinction thermique de la PL dans ces deux échantillons est un processus qui est gouverné essentiellement par l'émission des excitons du puits vers la barrière d'InP comme le prévoit le modèle d'émission thermique. Aussi, lorsqu'on soustrait l'énergie d'activation, mesurée pour l'échantillon 205, de l'énergie d'émission de la couche de mouillage d'InAs située autour de 1.23 eV (paragraphe 5.3.4), on obtient une valeur située dans la partie haute

énergie dans son spectre de PL. Ce résultat nous suggère que la couche de mouillage, dans cet échantillon, joue le rôle de barrière pour l'émission thermique des porteurs occupant les niveaux énergétiques les plus haut.

Cependant, l'équation 5.2 reste incapable de reproduire la diminution qui survient dans l'intensité intégrée de la PL des échantillons, notamment pour les échantillons 205, 206 et 207, entre les températures 50 et 200 K. Cette diminution implique la présence d'un mécanisme de perte qui s'active thermiquement à l'intérieur des îlots et/ou à l'interface îlots/barrière avant l'extinction de la PL. Pour tenir compte de ce mécanisme de perte on peut réécrire l'équation 5.2 en utilisant une deuxième énergie d'activation ΔE_2 , soit :

$$I = \frac{I_o}{[1 + C \exp(\frac{-\Delta E}{k_B T}) + C_1 \exp(\frac{-\Delta E_1}{k_B T})]}, \quad (5.3)$$

où : C_1 est une constante. Les coefficients de l'ajustement par moindres carrés de l'équation 5.3 aux données expérimentales sont contenus dans le tableau 5.4.

Comme on peut le voir dans la figure 5.21, l'utilisation d'une deuxième énergie d'activation améliore nettement la qualité de l'ajustement (lignes continues) entre 50 et 200 K et fait augmenter l'énergie d'activation ΔE . Aussi, les valeurs de ΔE_1 pour l'ensemble des échantillons sont très proches ce qui peut être une indication d'une même concentration de défauts ou d'impuretés à l'intérieur de la couche d'InAs dans ces échantillons. Néanmoins, contrairement aux autres échantillons (200, 204 et 205), quelle que soit l'équation utilisée (Eq. 5.2 ou Eq. 5.3), la différence entre l'énergie E_g^{InP} du gap d'InP ou de l'émission de la couche de mouillage E_{WL} et l'énergie d'activation ΔE des échantillons 206 et 207 ne correspond à aucune énergie située à l'intérieur de leurs bandes d'émissions (voir dans Tab. 5.4). Nous pensons que ce résultat est une conséquence de l'utilisation de l'Eq. 5.3 et montre les limites de sa validité plutôt qu'une indication d'un comportement spécifique ou de l'existence d'un autre mécanisme d'extinction pour ces échantillons. En effet, pour des bandes d'émissions aussi larges que celles des échantillons 206 et 207, on ne peut leur associer uniquement une ou deux énergies d'activation. Une étude plus complète consiste

à définir une énergie d'activation pour chaque composante de la PL et suivre la variation de son intensité avec la température en tenant compte du transfert de porteurs entre les régions de différentes épaisseurs. Nous avons trouvé qu'une telle analyse est compliquée vue le grand nombre de paramètres à ajuster due au grand nombre de lignes et leur mauvaise résolution à haute température ce qui fait que l'ajustement n'est pas unique.

Enfin, il faut noter que pour ces deux échantillons, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'intensité de la PL, comparativement aux autres échantillons, diminue peu quand la température augmente. Ce qui indique que malgré le large intervalle de température étudié (5 à 300 K), l'effet des processus de pertes qui y sont activés thermiquement restent faible et témoigne d'un côté de la bonne qualité de ces échantillons et d'un autre côté de l'absence d'une émission thermique massive de porteurs de l'intérieur des îlots vers la couche de mouillage ou la barrière. Ceci est dû essentiellement à la forte énergie de confinement qui augmente avec l'épaisseur des îlots.

5.4 Étude en fonction de la densité d'excitation

5.4.1 Introduction

L'étude de l'évolution du spectre de la PL en fonction de la densité d'excitation est un moyen approprié pour révéler l'existence d'états excités et permet l'identification des émissions dites extrinsèques qui proviennent de la recombinaison radiative des porteurs sur les niveaux d'impuretés présents dans le matériaux. Le nombre fini de ces impuretés et par conséquent leurs niveaux énergétiques fait, qu'au delà d'une certaine densité d'excitation, proportionnelle à leur concentration, l'intensité des pics reliés à ces défauts sature. Dans les PQs et les BQs quand la densité d'excitation est relativement faible ($< 1 \text{ W/cm}^2$), les spectres de PL sont constitués d'émissions résultant de la transition $e_1 - hh_1$ entre le premier niveau électronique de l'état fondamentale dans la bande de conduction et le premier niveau trous lourds dans la bande de valence. Quand on augmente la puissance d'excitation on obtient généralement un comportement différent selon que l'échantillon est constitué de PQ ou de BQ. En effet, dans le cas d'un PQ on observe une augmentation quasi-continue de l'intensité avec un léger déplacement de l'énergie vers le bleu et l'élargissement du pic de PL. Par contre, pour les BQs, à cause du phénomène de saturation, le décalage énergétique est beaucoup plus important et on peut observer une diminution dans la largeur du pic quand la densité d'excitation augmente. Comportement qui est attribué à une compétition entre les états localisés et délocalisés qui existent dans l'échantillon.

5.4.2 Résultats et discussion

Dans la figure 5.22 on a représenté la variation du spectre de PL de l'échantillon 200 à différentes densités d'excitation variant entre 0.4 et 400 W/cm^2 . La variation de l'intensité intégrée correspondant à ces spectres en fonction de la puissance d'excitation est tracée dans la figure 5.26 (a) où on peut voir qu'elle varie de façon linéaire, ce qui est une indication de la faible concentration de défauts dans cet échantillon. Comme dans le cas de l'étude en fonction de la température, aucune

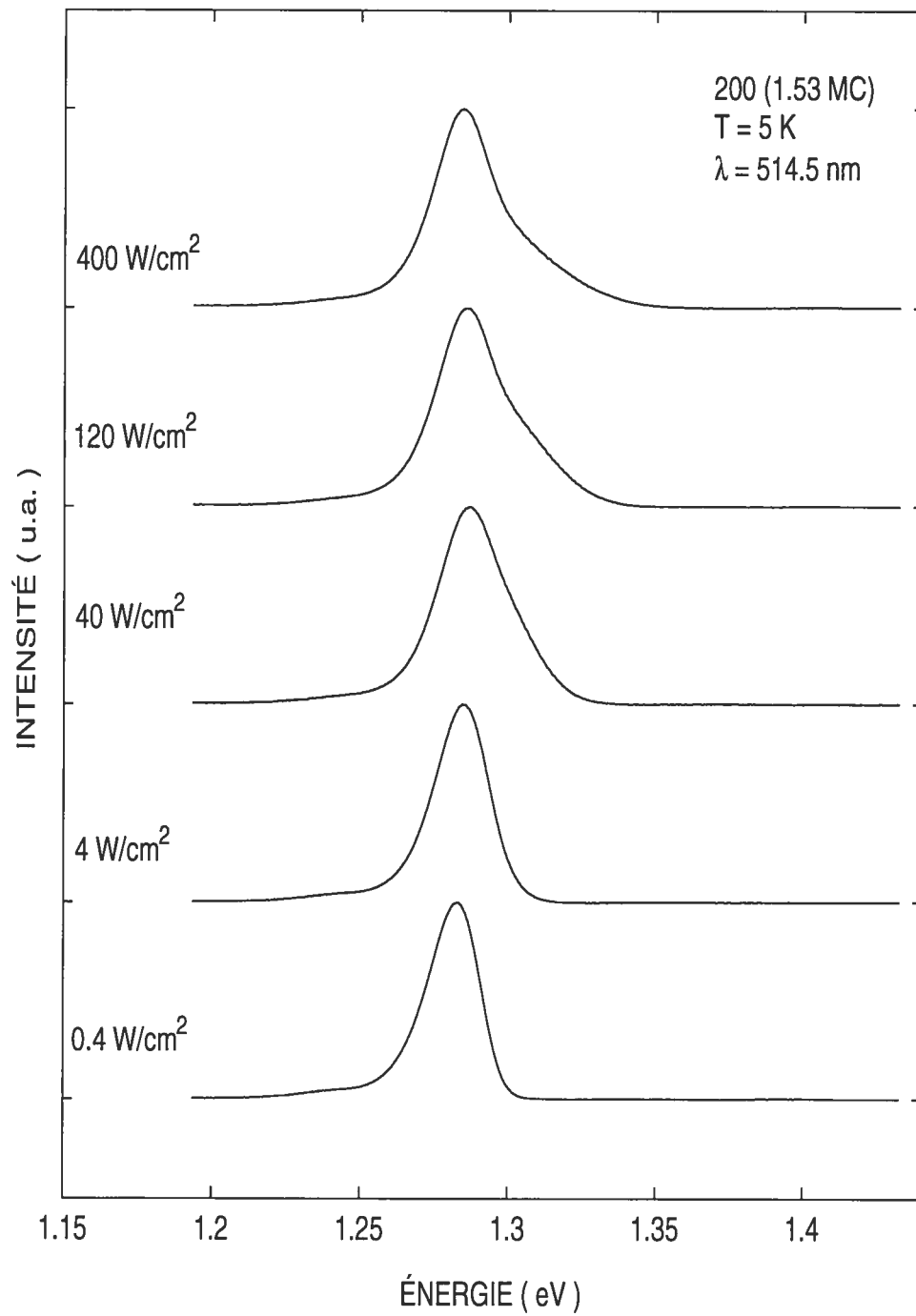


FIG. 5.22: Variation du spectre de PL de l'échantillon 200 en fonction de la densité d'excitation. Les spectres ont été normalisés par rapport à leurs maximums et décalés vert le haut pour mieux les visualiser.

nouvelle structure qui peut être reliée à d'autres niveaux confinés à haute énergie n'apparaît avec l'augmentation de la densité d'excitation. Ce qu'on observe est un élargissement continu du pic et le développement d'une queue vers les hautes énergies entre 1.30 et 1.36 eV qui ne cesse de s'élargir avec l'accroissement de la puissance d'excitation. En terme d'énergie, l'essentiel de cette bande est situé entre les deux résonances trous lourds (hh) et trous légers (lh) observées dans cet échantillon. Ce qui veut dire qu'aucune transition, à partir du premier niveau électronique e_1 dans le puits ou d'autres niveaux électroniques situés dans la bande de conduction de la barrière, vers la bande de valence ne peut correspondre à l'énergie de cette bande (queue). Cependant, le fait que cette dernière apparaisse uniquement quand on fait augmenter la densité d'excitation ainsi que son élargissement progressif et continue, nous laisse croire que son origine vient d'une participation croissante d'états énergétiques délocalisés situés autour du minimum de la bande de conduction (Γ). En effet, avec l'augmentation et le remplissage des niveaux de plus basse énergie, un certain nombre de porteurs de plus en plus grand arrive à peupler les niveaux de haute énergie situés à proximité du point Γ ($k = 0$). En principe, les règles de sélection (conservation du vecteur k) ne permettent pas une recombinaison radiative des porteurs à partir de ces niveaux, étant donné qu'ils ont un vecteur $k \neq 0$. Mais, cette règle n'est pas toujours respectée et peut être violée quand la périodicité du réseau cristallin est interrompue par la présence de défauts comme les impuretés et les imperfections à l'interface. Dans ce cas des transitions radiatives peuvent avoir lieu à partir de ces états dans la bande de conduction vers la bande de valence qui apparaissent dans le spectre de PL sous forme d'une queue.

Le cas le plus intéressant pour nous dans cette étude de la PL en fonction de la densité d'excitation est celui des échantillons 205, 206 et 207 qui va nous permettre d'écarter une éventuelle hypothèse qu'on peut soulever sur l'origine des différentes lignes observées dans les spectres de PL de ces échantillons. En effet, on peut prétendre que les spectres à multiples sont dû à une recombinaison d'excitons à partir de niveaux excités et non pas de niveaux d'énergie fondamentale situés dans les ré-

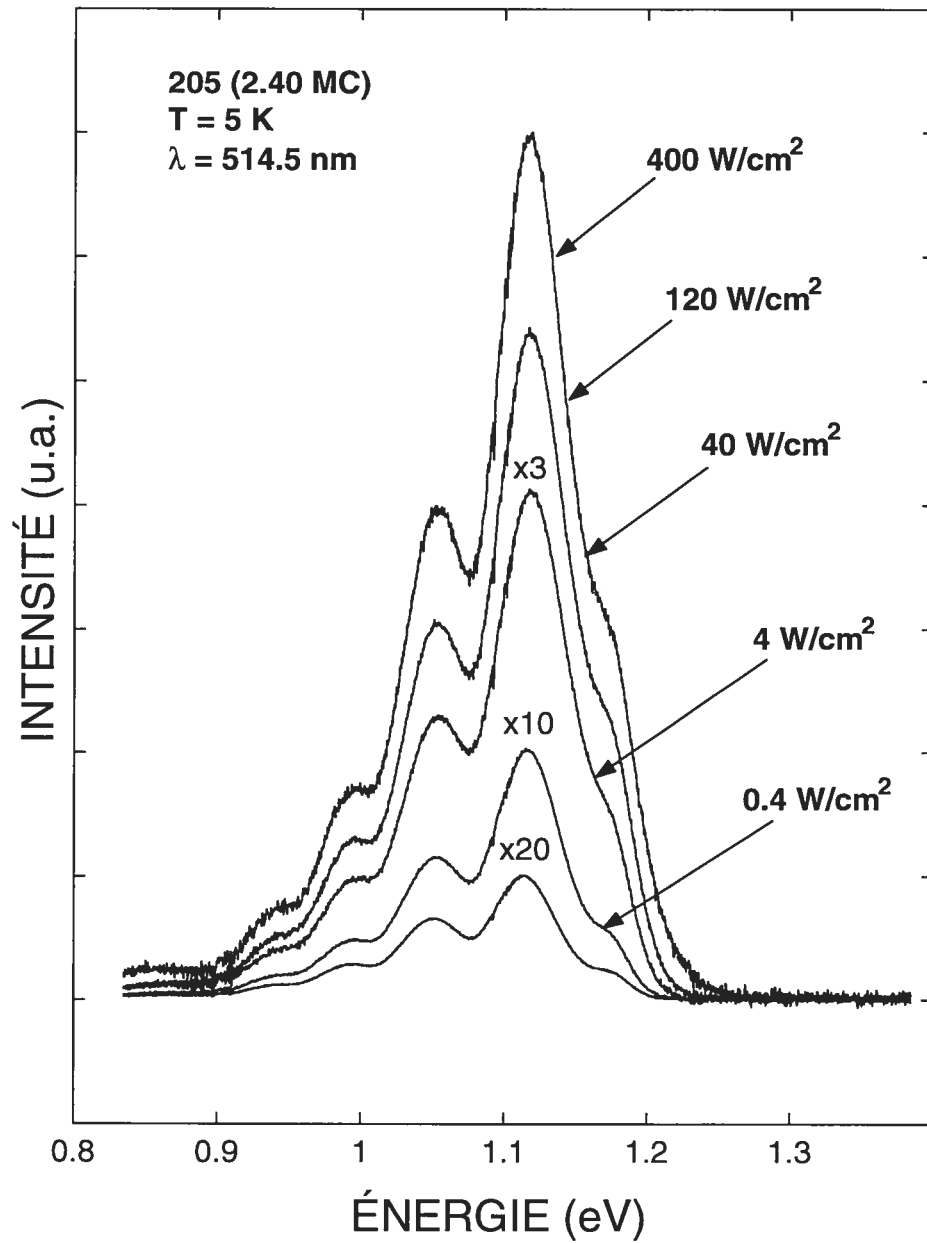


FIG. 5.23: Variation du spectre de PL de l'échantillon 205 en fonction de la densité d'excitation.

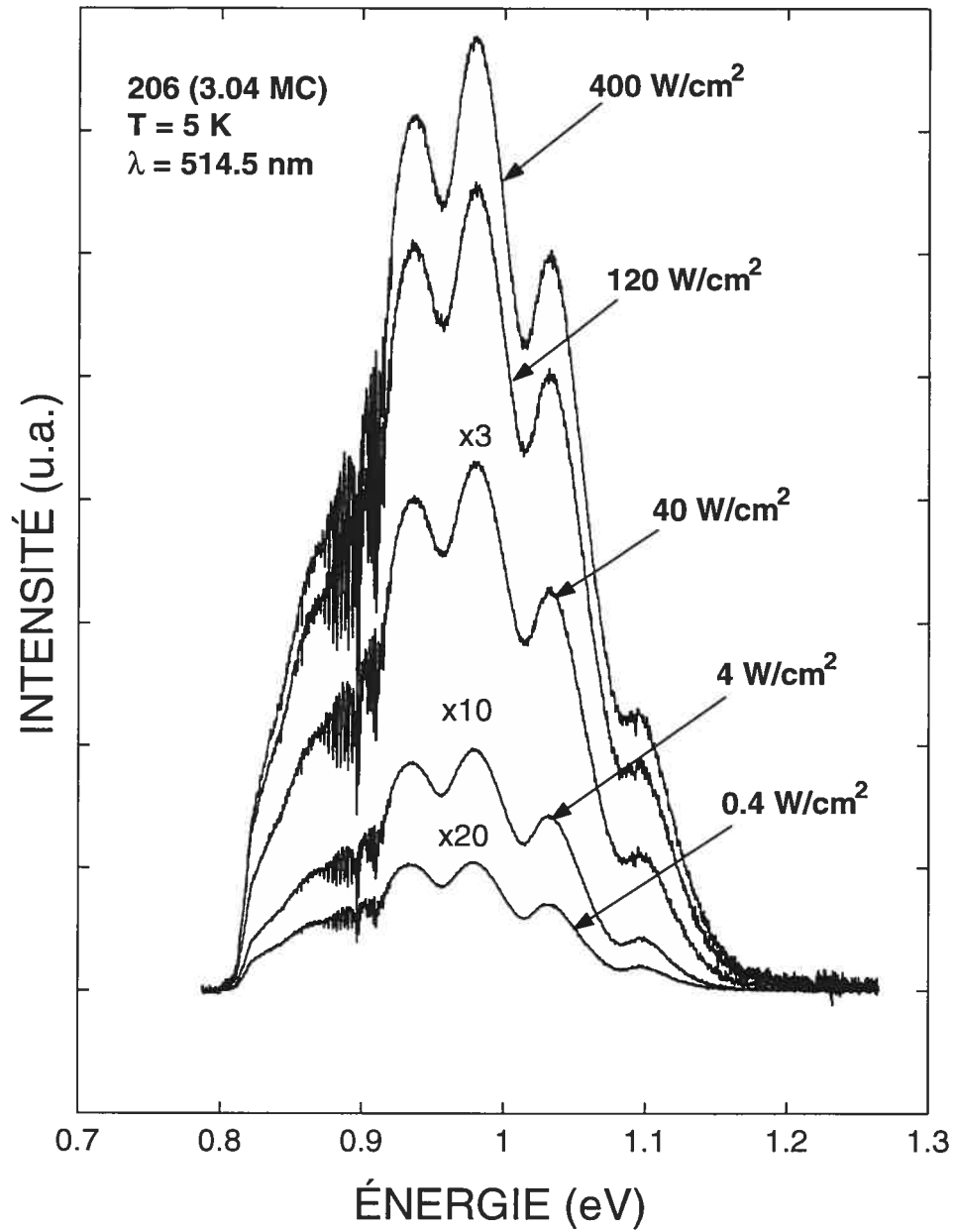


FIG. 5.24: Variation du spectre de PL de l'échantillon 206 en fonction de la densité d'excitation.

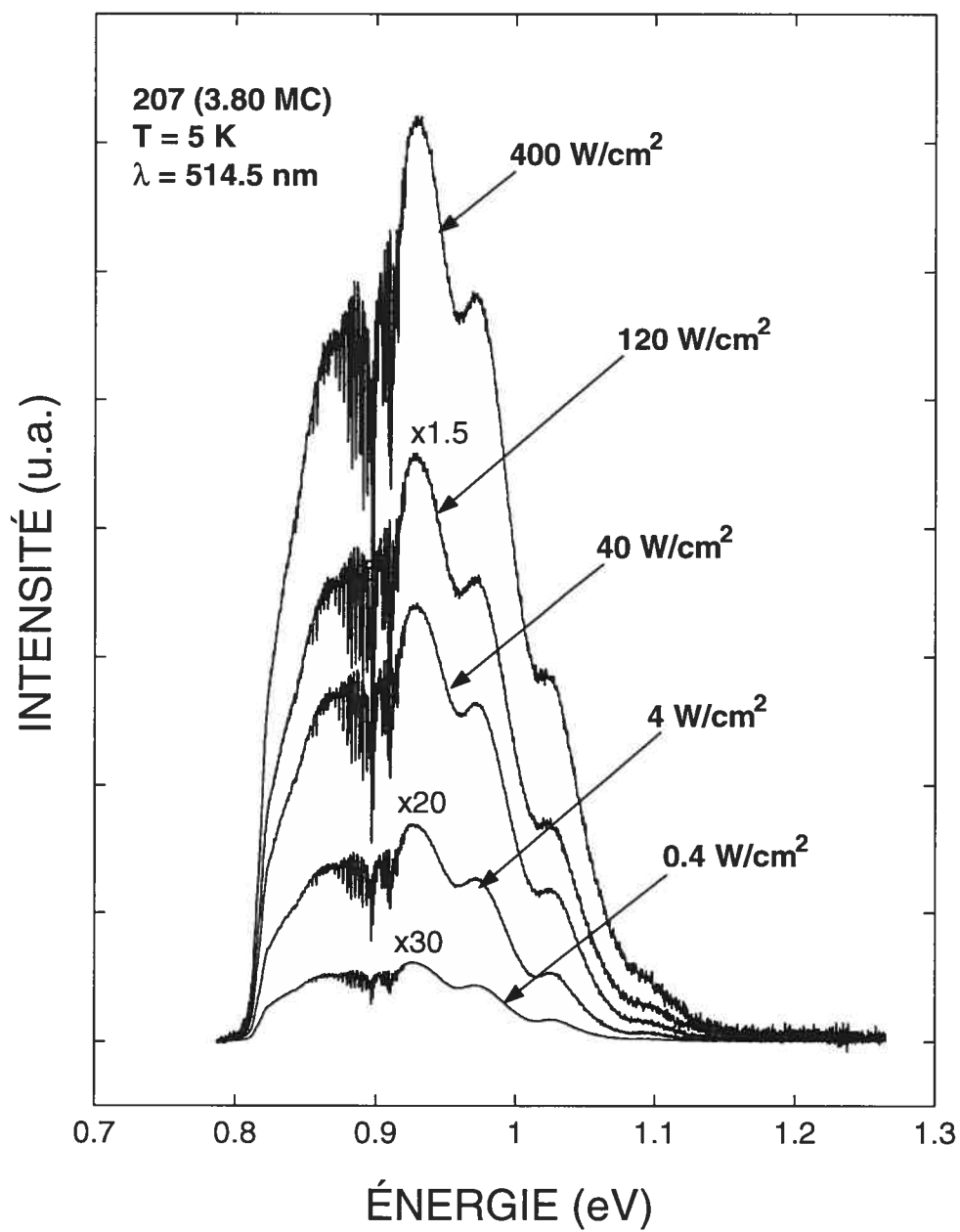


FIG. 5.25: Variation du spectre de PL de l'échantillon 207 en fonction de la densité d'excitation.

gions de différentes épaisseurs comme on l'a supposé toute le long de cette étude. Ces mesures ont montré que notre hypothèse était bonne.

Dans les figures 5.23, 5.24 et 5.25 on a représenté la variation des spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207 pris à différentes densités d'excitation qu'on a fait augmenter progressivement en la multipliant par un facteur 10, 100, 316 et 1000. Comme on peut le voir dans ces figures (5.23, 5.24 et 5.25), aucun nouveau pic n'a été détecté notamment à haute énergie et toutes les lignes augmentent en intensité. A différentes densités d'excitation, le spectre est pratiquement une réplique de lui même et l'intensité intégrée de la PL des trois échantillons augmente pratiquement de façon linéaire avec la densité d'excitation (fig. 5.26.b).

Pour quantifier la variation de l'intensité intégrée individuelle des différentes lignes, on a représenté dans la figure 5.27 la variation de l'intensité intégrée relative (en % de l'intensité totale émise) des cinq pics observés dans le spectre de l'échantillon 205 en fonction de la densité d'excitation. L'intensité relative des différents pics notamment ceux à basse énergie (notés 3, 4 et 5 dans le haut de la figure 5.27) reste pratiquement constante. A très haute densité (120 et 400 W/cm²), on commence à observer une légère augmentation, de l'ordre de 3 % à 5 %, dans l'intensité relative de la composante à haute énergie notée 1 dans la figure 5.27. Ce résultat est une preuve directe que ces lignes ne peuvent pas provenir d'une éventuelle recombinaison de porteurs à partir d'états excités situés dans les îlots ou terrasses.

La forme des spectres de PL à multilignes, c'est-à-dire, l'intensité relative des différentes composantes dépend de plusieurs facteurs. D'un côté, elle est le résultat d'une compétition entre les processus de recombinaison et de transfert des porteurs dans et entre les niveaux d'énergie situés dans les régions de différentes épaisseurs. D'un autre côté, de l'extension latérale ou surface totale d'une épaisseur donnée qui dépend de la densité ou du poids statistique de la famille d'îlots qui l'a constitué. Il n'est pas facile de déterminer l'importance de l'influence de chacun de ces facteurs séparément, parce qu'on connaît pas exactement comment varient, en fonction de la température et de la densité d'excitation, les principaux paramètres régissant

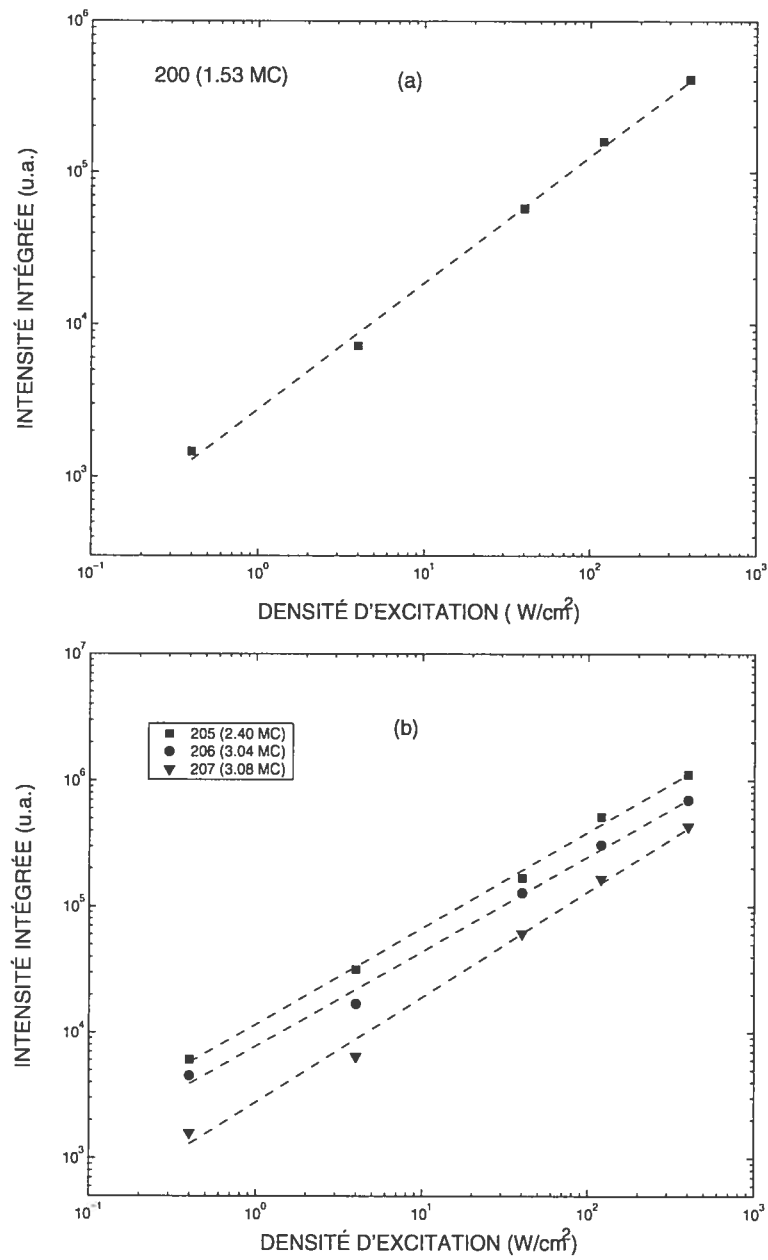


FIG. 5.26: Variation de l'intensité intégrée de la PL des échantillons étudiés en fonction de la densité d'excitation. (a) : échantillon 200 ; (b) : échantillons 205, 206 et 207.

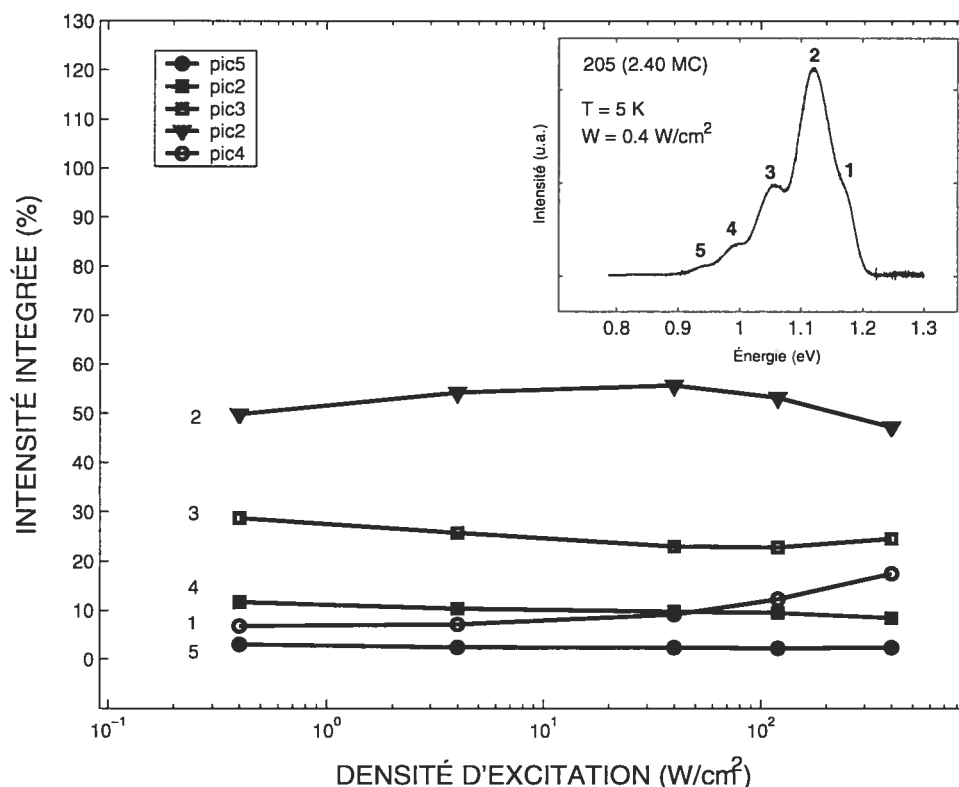


FIG. 5.27: Variation de l'intensité intégrée relative (en % de l'intensité totale émise) des cinq pics observés dans le spectre de PL de l'échantillon 205 en fonction de la densité d'excitation.

la dynamique des excitons dans ces structures quantiques, comme par exemple les temps de vie τ_r d'une recombinaison radiative et non radiative τ_{nr} et les temps de capture et de relaxation (transfert). Cependant, on sait avec certitude que le temps de transfert τ_{tr} des porteurs à partir des niveaux de haute énergie vers les niveaux de plus basse énergie est beaucoup plus petit que le temps de vie τ_r . En effet, on estime le temps de transfert τ_{tr} des porteurs de la barrière, où ils sont créés à 90 %, vers le puit à quelques ps ($\tau_{tr} \sim 5$ ps) et le temps de vie $\tau_r \sim 1$ ns [143]. Ceci explique pourquoi on n'arrive pas à observer les pics excitoniques de l'InP et de la couche de mouillage dans les spectres de PL de nos échantillons malgré une forte augmentation dans la densité d'excitation (400 W/cm²). Par contre, dans le cas d'échantillons de BQs, dès qu'on commence à augmenter la puissance d'excitation, à des valeurs re-

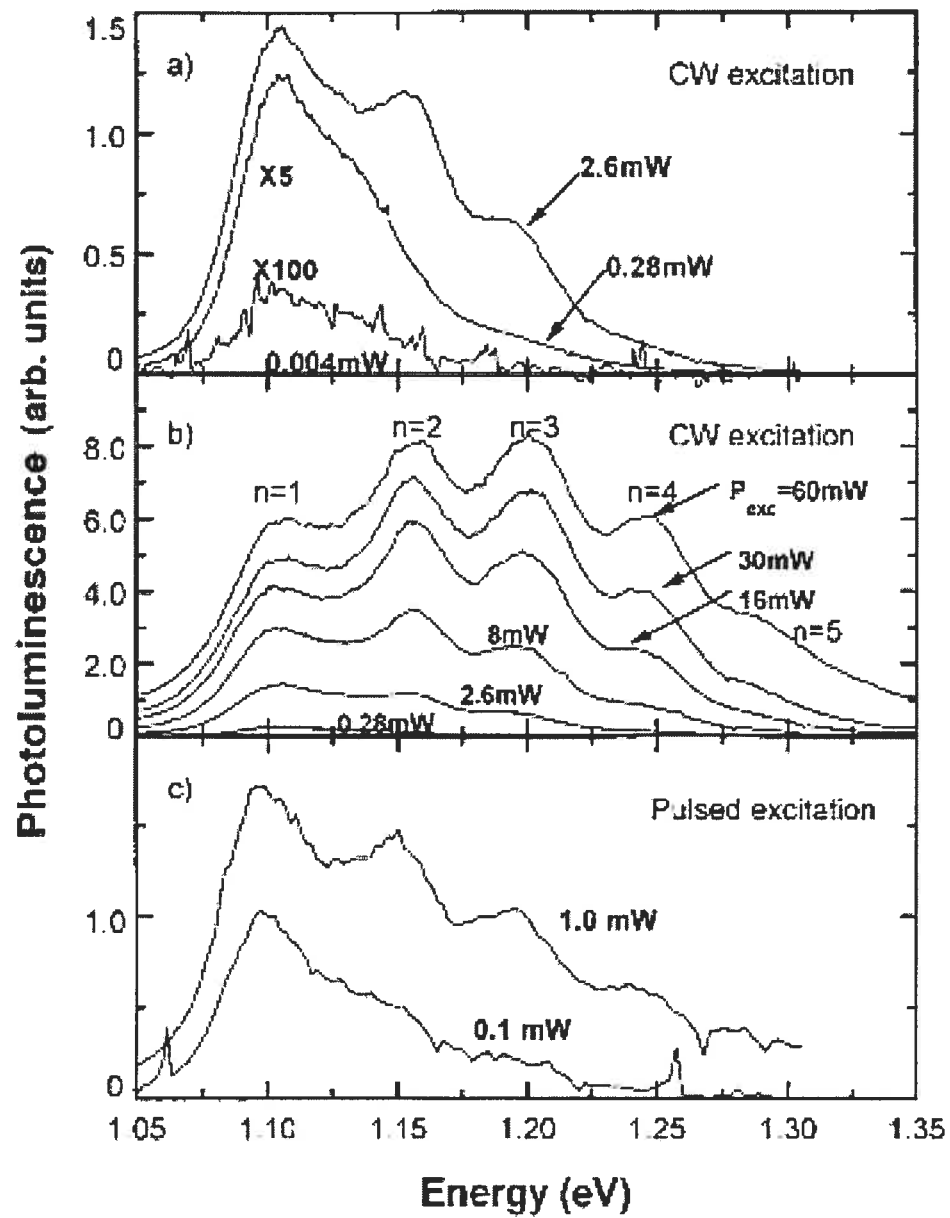


FIG. 5.28: Spectres de PL pris à basse température (4 K) sur des BQs auto assemblés d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ de diamètre moyen égale à 36.5 nm, d'après [25]. Dans la figure on voit l'apparition d'états excités au fur et à mesure que la densité d'excitation augmente, phénomène qu'on ne voit pas dans notre cas.

lativement modérées ($\sim 60 \text{ mW/cm}^2$), on peut déjà voir le début d'émergence dans le spectre de PL des pics provenant des premiers niveaux excités [25, 144] et on observe davantage de pics (voir fig. 5.28) lorsqu'on continue d'augmenter la densité d'excitation. L'absence de barrière de potentielle pour la relaxation des porteurs vers le niveau fondamental dans les BQs empêche toute recombinaison prématurée à partir de niveaux excités tant que le niveau fondamental n'est pas saturé. Dans le cas des échantillons 205, 206 et 207 la situation est différente. Après une relaxation rapide de la barrière en passant par la couche de mouillage, les porteurs sont piégés et fortement confinés dans les régions d'îlots de différentes épaisseurs. Ceci a pour effet de ralentir leur migration vers les niveaux de plus basse énergie. En conséquence, les porteurs vont rester confinés dans ces îlots suffisamment de temps ($t \sim \tau_r$) pour qu'il y ait une recombinaison radiative. C'est pour cette raison qu'on arrive à observer toutes les lignes d'émissions provenant de régions de différentes épaisseurs même à faible densité d'excitation ($\sim 0.4 \text{ W/cm}^2$). Le fait d'augmenter d'avantage la puissance d'excitation ne va pas beaucoup changer cette dynamique et ce qu'on observe est une augmentation dans l'intensité des différentes composantes due à une augmentation dans le taux d'occupation des îlots. L'intensité relative des différentes lignes reflète à un certain point l'abondance relative d'un niveau d'énergie fondamentale donné par rapport aux autres niveaux d'énergie fondamentale disponibles dans la région sondée.

Ceci dit, on peut donc conclure que l'intensité relative des différentes lignes est une mesure du poids statistique de chaque famille d'îlots associée à une épaisseur donnée. La distribution plus ou moins uniforme des lignes autour d'un maximum, c'est-à-dire, l'allure gaussienne de l'enveloppe de la bande d'émission observée dans les spectres des trois échantillons (205, 206 et 207) est due à l'effet de la distribution de taille ordinaire qu'on observe dans les BQs. Enfin, il faut noter, aussi, qu'on peut observer en présence d'une perturbation externe, comme dans le cas où on augmente la densité d'excitation, un comportement différent entre les lignes résultant d'une fluctuation d'épaisseur (îlots) et celles d'états excités (BQs). Par exemple,

en présence d'un champ magnétique, les états d'énergie fondamentale exhibent un déplacement diamagnétique normal, par contre les états excités subissent un splitting et des déplacements beaucoup plus compliqués [145, 146, 147].

Comme on l'a mentionné précédemment, lorsque l'épaisseur de la couche d'InAs (puits) dépasse une certaine épaisseur critique d_c , le changement qui survient dans le mode de croissance 2D/3D peut donner lieu à la formation de nanostructures comme les BQs, FQs, îlots ou à des bâtonnets allongés suivant la direction cristallographique $[1\bar{1}0]$. Malgré qu'on connaît que la formation de l'une ou de l'autre de ces structures dépend des conditions de croissance utilisées, comme la température, la vitesse de croissance, la topographie du substrat... etc, on n'est pas en mesure d'identifier avec précision les limites d'une plage de croissance relative à une structure donnée. Une étude détaillée de l'influence de ces paramètres sur la formation de ces structures peut être trouvée dans les références [17, 29, 35]. L'allongement des îlots, quand il survient, dans la direction $[1\bar{1}0]$ est attribué à une reconstruction de type (2×4) qui se produit à la surface du substrat d'InP avant le dépôt de la couche d'InAs. Cette configuration favorise la diffusion des atomes ou molécules dans la direction $[1\bar{1}0]$ et par conséquent engendre un accroissement rapide des îlots selon cette direction [36, 38, 39]. Un tel allongement, de l'ensemble ou de la plupart des îlots, a pour effet de polariser, c'est-à-dire, d'augmenter l'intensité de l'émission PL dans la direction d'allongement, d'où l'idée de faire des mesures de polarisation sur les spectres de PL des échantillons 205, 206 et 207. Le but est d'essayer de voir si les familles d'îlots d'où provenaient les différentes lignes de PL ont subi un tel allongement.

5.5 Mesure de polarisation

Dans la figure 5.31 on a représenté en coordonnées polaires la variation du rapport $I_\theta/I_{[110]}$ entre l'intensité intégrée de la PL des échantillons 200, 206 et 207 émise dans les deux directions θ et $[110]$ prise comme origine des angles $\theta = 0$. L'échantillon 200 est supposé être un PQ pur, c'est-à-dire, ne contient pas d'îlots à sa surface et, par conséquent, son spectre de PL ne devrait présenter aucun effet de polarisation notable. Les mesures effectuées sur cette échantillon ont pour but de mettre en évidence l'absence de tout effet important pouvant provenir du système.

Généralement, le degré de polarisation est défini par la relation suivante :

$$P = \frac{I_\theta - I_{\hat{\theta}}}{I_\theta + I_{\hat{\theta}}}, \quad (5.4)$$

où : I_θ et $I_{\hat{\theta}}$ sont les intensités intégrées de la PL émises, respectivement, dans les directions définies par les angles θ et $\hat{\theta}$.

Comme on peut le voir dans les figures 5.29 5.30 et 5.31, à part un léger degré de polarisation de l'ordre de 1 à 3% mesuré dans la direction $[1\bar{1}0]$, dans les spectres des trois échantillons, aucun autre effet de polarisation notable n'est observé. Dans le système InAs/InP, quand un tel effet est présent dans les spectres de PL à multiples, il est facilement détectable. En effet, on mesure généralement des valeurs de polarisation de l'ordre de 30 à 40 % [39, 148]. La spectroscopie AFM montre que, dans ce cas, les îlots ont des longueurs variant entre 100 et 200 nm [38, 39, 148]. L'absence d'effet de polarisation des spectres de PL de nos échantillons ne nous permet pas, malheureusement, de pousser plus loin cette étude.

Cependant, on peut conclure de cette dernière que dans les échantillons (205, 206 et 207), l'ensemble d'îlots d'où provient les différentes lignes de PL n'ont pas, ou faiblement, subi l'effet d'allongement suivant la direction $[1\bar{1}0]$, fréquemment observé dans le système InAs/InP. La raison est peut être, comme on l'a mentionné au début, due à la structure initiale de la surface du substrat de l'InP reconstruite qui peut influencer fortement la forme des îlots [149]. Cette reconstruction, dans le

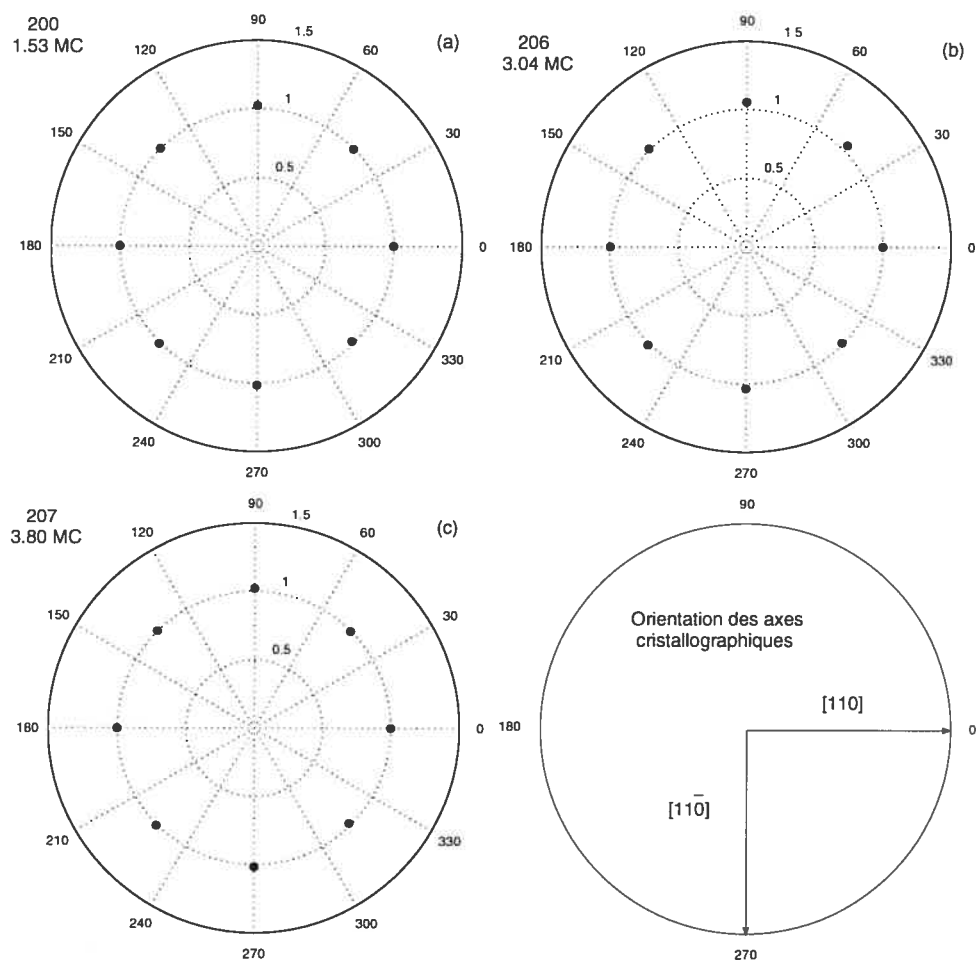


FIG. 5.29: Représentation en coordonnées polaires de la variation de l'intensité intégrée de la PL en fonction de l'angle de polarisation pour les trois échantillons étudiés, (a) : échantillon 200, (b) : échantillon 206, (c) : échantillon 207. L'intensité a été normalisée par rapport à celle émise dans la direction $[110]$ prise comme origine des angles.

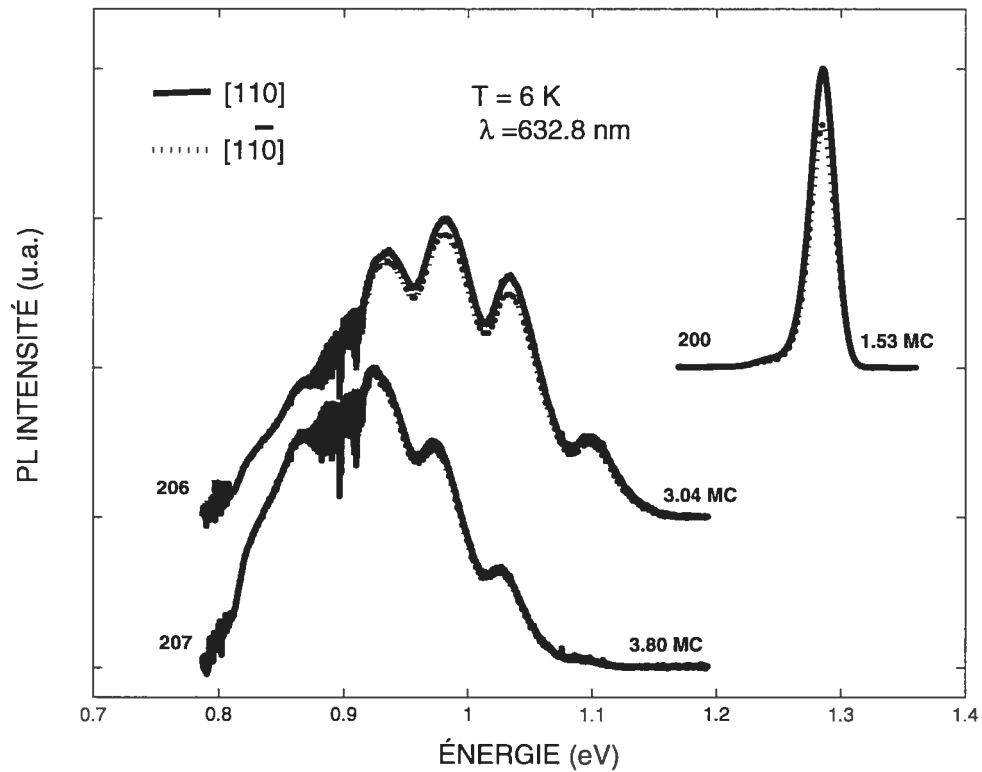


FIG. 5.30: Spectres de PL des échantillons 200, 206 et 207 pris à basse température (6 K) dans les deux direction $[110]$ et $[1\bar{1}0]$.

cas de l'InP, peut être soit (2×4) ou (2×1) selon la température de croissance. Avec une surface d'InP reconstituée en (2×1) on s'attend à avoir des îlots moins allongés [38, 39, 150] selon la direction $[1\bar{1}0]$ et qui vont présenter, par conséquent moins d'effet de polarisation dans leurs spectres de PL.

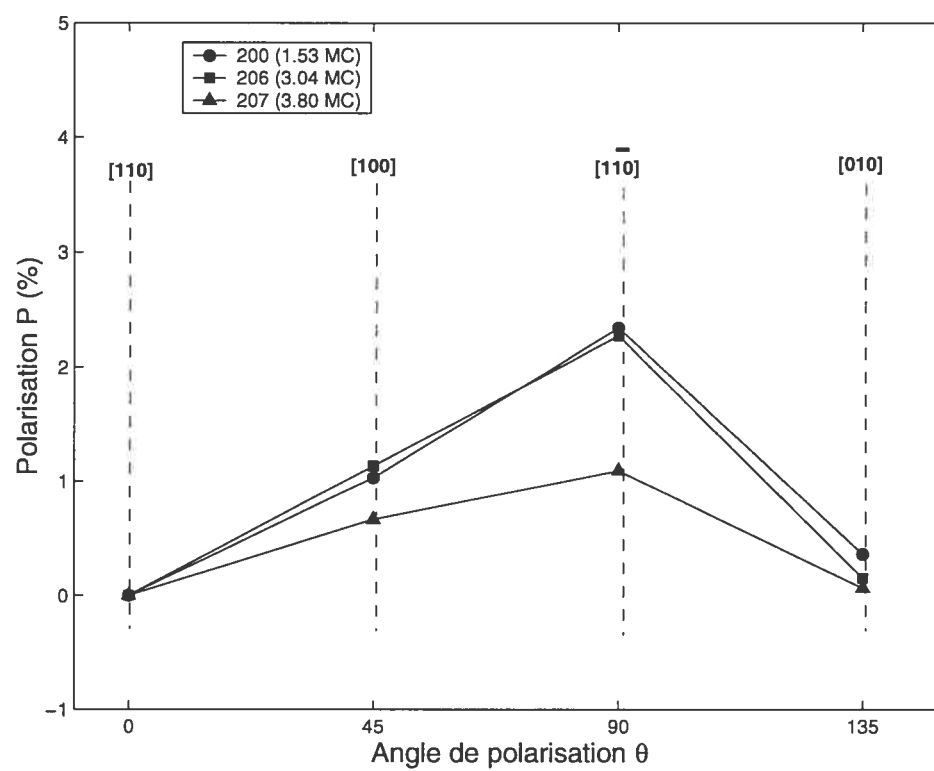


FIG. 5.31: Variation du degré de polarisation P (Eq. 5.4.) mesuré dans les spectres de PL des échantillons 200, 206 et 207 en fonction de l'angle d'orientation θ .

CONCLUSION

Dans ce travail, Nous avons étudié les propriétés optiques de PQs ultra-minces d'InAs/InP en utilisant conjointement deux techniques d'analyse optiques qui sont la diffusion Raman et la PL. Pour cela, nous avons effectuée une série de mesure par diffusion Raman, photoluminescence en régime continu (PL) et en excitation (PLE) sur un ensemble d'échantillons constitués de PQs contraints ultra-minces InAs/InP dont l'épaisseur du puits varie entre 1 et 4 MC. Ces échantillons ont été fabriqués en utilisant la technique d'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD).

Dans un premier temps et avant toute étude par diffusion Raman nous nous sommes concentré sur la détection de l'activité Raman dans les spectres enregistrés dans la région de l'InAs, tâche qui n'est pas facile vue l'extrême faiblesse du signal recherché. Après de nombreuses mesures tests dans lesquelles la sensibilité du montage optique a été optimisée à son maximum et en effectuant une série de tests par attaque chimique sur l'épaisseur de la couche d'encapsulation en la réduisant à environ 30 nm, nous avons pu isoler le signal Raman provenant de la couche d'InAs. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'importance de l'épaisseur de la couche d'encapsulation et de conclure qu'avec l'épaisseur standard de cette dernière qui d'environ 100 nm pour ce type d'échantillons (PQs InAs/InP), il est impossible de voir le signal Raman de la couche d'InAs.

Une fois le signal Raman du puits révélé et fort d'avoir surmonté cet obstacle, nous avons entamé l'étude par diffusion Raman. A cette fin, nous avons effectué, à la température de la pièce ($\simeq 300$ K), une série de mesures par diffusion Raman en mode de rétrodiffusion où les deux configurations de polarisation parallèle $z(x, x)\bar{z}$ et croisée $z(x, y)\bar{z}$ ont été employées. Ces mesures nous ont permis d'observer les modes confinés de phonons optiques longitudinaux dans des PQs ultra-minces d'InAs/InP ayant une épaisseur aussi petite qu'une MC. Les pics observés dans les spectres Raman ont été identifiés aux premiers modes LO_1 de phonons optiques longitudinaux confinés dans la couches d'InAs. Nous avons ensuite comparé les fréquences Raman

mesurées avec, d'une part, celles prédites par un modèle standard de phonons confinés et, d'autres parts, avec celles obtenues par calcul direct en utilisant la méthode *ab initio*.

En premier lieu nous nous sommes intéressé à l'effet du confinement et de la contrainte sur la fréquence des phonons optiques dans la couche d'InAs. Comme premier résultat, l'étude a montré que les fréquences observées pour les phonons confinés sont en bon accord avec celles calculées directement par la méthode *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Par ailleurs, quand l'épaisseur du puits est faible ($d_{InAs} < 3MC$), notre étude a révélé un résultat tout à fait nouveau et inattendu sur les fréquences des modes confinés (LO_m) qui, dans ce cas, ne prennent pas les valeurs discrètes imposées par le confinement mais varient de façon continue. Cette variation quasi-continue de la fréquence est associée à un effet de confinement latéral induit par les fluctuations à courte échelle dans l'épaisseur de la couche d'InAs.

Cette étude a révélé aussi, que la fréquence mesurée des phonons optiques confinés (LO_m) ne suit pas la courbe de dispersion de l'InAs volumique comme le prévoit le modèle standard de phonons confinés pour la valeur usuelle $\delta = 1$ du paramètre caractérisant la pénétration de la vibration du puits dans la barrière. Un meilleur ajustement des fréquences observées est, plutôt, obtenu pour une valeur de δ plus faible que d'habitude ($\delta = 0.44$). L'analyse de l'amplitude et du sens de déplacement des atomes à l'interface puits/barrière, obtenu par *ab initio* montre, dans ce cas ci, qu'il y a une importante pénétration de la vibration de la couche d'InAs dans la barrière. Ceci est dû au fait que les atomes de phosphore ne sont pas fixes, comme ils sont supposés l'être selon le modèle standard pour ($\delta = 1$), mais, vibrent en antiphase avec les atomes voisins. En conséquence, l'enveloppe de l'onde de vibration du puits ne s'annule pas sur le plan d'atome de phosphore mais, plutôt avant d'atteindre ce dernier. Ainsi, on explique pourquoi on obtient une bonne modélisation de nos données expérimentales avec une valeur de $\delta < 1$.

Par ailleurs, quand l'épaisseur de la couche d'InAs dépasse une certaine épaisseur

($d_c \simeq 2.4$ MC), le spectre Raman subit un changement dramatique et passe d'un spectre à pic unique vers un spectre avec une structure de doublet. La composante à basse fréquence ($\omega \simeq 241.0 \text{ cm}^{-1}$) de ce dernier est très proche de la fréquence Raman du premier mode de phonons optiques confinés (LO_1) calculée par la méthode *ab initio* pour une épaisseur de puits égale à 2 MC. Par conséquent, nous avons attribué ce pic à la couche de mouillage dont l'épaisseur est proche de 2 MC.

Dans un deuxième temps, les mesures de PL, effectuées à basse température, ont montré que lorsque l'épaisseur du puits est faible ($d_{InAs} < d_c$), le spectre de la PL est constitué d'un seul pic dont l'énergie peut varier d'une manière continue. Dans ce cas, la forme de la PL dépend essentiellement des fluctuations d'épaisseur de la couche d'InAs et de l'intermixage As-P qui peut se produire à l'interface. En conséquence, il n'est pas toujours possible d'associer l'énergie de la PL d'un PQ ultra-mince à un nombre entier de MC ou même à la quantité totale de la matière contenue dans le puits. Les mesures de PLE ont, par contre, révélé dans cette gamme d'épaisseurs des pics de résonances dont la fréquence varie de façon discrète entre 1.22 eV et 1.32 eV pour les trous lourds (hh_1) et entre 1.32 eV et 1.37 eV pour les trous légers (lh_1). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par les mesures Raman nous a permis d'associer ces résonances aux épaisseurs de 1 MC et 2 MC, ce qui représente une monocouche de moins de ce qui leur a été assigné dans des études antérieures.

Dans le but d'identifier les différents pics observés dans les spectres de PL, nous avons comparé l'énergie de la PL et des résonances hh_1 et lh_1 mesurées avec celles calculées par le modèle de l'approximation de la fonction enveloppe (EFA) et de liaisons fortes (TB). Dans les deux cas on a supposé que les puits sont contraints et carrés avec des interfaces abruptes et un VBO variant entre 0.2 et 0.9 eV.

La comparaison a montré que lorsque l'épaisseur du puits est inférieure à d_c , les énergies prédites par les deux modèles sont très proches les unes des autres et en bon accord avec les valeurs observées. Le meilleur accord est obtenu pour une valeur de VBO égale à 0.40 eV pour le modèle EFA et 0.50 eV pour le modèle TB.

Cependant, ni l'un ni l'autre des deux modèles de calcul (EFA et TB) ne peut reproduire les énergies des pics de PL observées dans les spectres multilignes. A partir d'une épaisseur située autour de 3 MC, quelle que soit la valeur du VBO utilisée, les énergies observées sont plus grandes que les valeurs calculées et la différence augmente avec l'épaisseur. Les pics observés ne peuvent, donc, être associés à des PQs InAs/InP.

Lorsqu'on tient compte de la possibilité que ces émissions puissent provenir de régions d'îlots où l'effet du confinement latéral n'est pas négligeable (petits îlots), cette possibilité ne peut guère expliquer la différence observée. L'effet du confinement latéral dû à la taille finie de ces structures est estimé à 20 meV reste beaucoup plus petit devant la différence observée qui peut aller jusqu'à 150 meV.

Cependant, lorsqu'on envisage la possibilité d'une diffusion du phosphore dans les îlots d'InAs suite à un échange AS-P, on arrive à expliquer cette différence. En effet, en adoptant toujours une image simple d'un PQ InAs_xP_{1-x}/InP avec des interfaces abruptes et en utilisant le modèle EFA, on obtient un très bon accord entre les énergies observées et calculées pour une composition d'InAs $x = 88\%$ et un VBO de 0.4 eV. Ce résultat nous laisse croire que lors du processus de croissance de la couche d'InAs et/ou pendant la dépôt de la couche d'encapsulation de l'InP une possible diffusion du phosphore dans les îlots a pu survenir. Le changement 2D/3D de mode de croissance de la couche peut favoriser davantage, en augmentant la surface exposée, l'échange As/P à la surface des îlots qui en continuant d'évoluer incorporent beaucoup plus de P que dans le cas d'une croissance 2D simple. Cette hypothèse est renforcée par la différence observée dans la forme des îlots d'InAs couverts et non couverts par la couche d'InP.

L'étude de l'évolution de la PL en fonction de la température a montré qu'il existe une nette différence dans le comportement de la PL, selon que la couche constituant le puits est inférieure ou supérieure à l'épaisseur d_c , c'est à dire, selon que le spectre de la PL est constitué d'un seul ou plusieurs pics. Dans le premier cas, entre 5 et 100 K, l'intensité et l'énergie d'émission subissent ensemble une légère diminution.

Au delà de 150 K, l'intensité intégrée diminue rapidement pour disparaître complètement à $T = 300$ K. Parallèlement, l'énergie d'émission décroît de façon linéaire selon la loi de Varshni pour le gap d'InAs. La largeur des pics (FWHM) quant à elle augmente de façon quasi monotone due à l'augmentation de l'interaction électron - phonon.

Dans les spectres multilignes, l'énergie des différentes composantes varie pratiquement de la même manière et sa vitesse de diminution est plus grande que celle du gap d'InAs avec un taux de décroissance variant d'un échantillon à un autre. Ce comportement est relié à la structure intrinsèque de chaque échantillon et dépend de la distribution des minimums de potentiel locaux dans chaque échantillon.

Entre 5 et 120 K, la largeur totale des bandes d'émission multipics varie peu et reste pratiquement constante. Au delà de 120 K, elle diminue de façon continue avec un taux variant entre 0.20 et 0.47 meV/K. Cependant, quand la température augmente, la largeur (FWHM) d'une seule ligne reste pratiquement constante et varie peu par rapport à celle de la PL à pic unique. Ce comportement est une indication de la présence d'un certain caractère 0D dans le potentiel de confinement dû à structure 3D des îlots, ce qui limite énormément le processus de diffusion électron - phonon.

L'étude de l'activation thermique des porteurs a montré que lorsque l'épaisseur du puits est $d_{InAs} \leq d_c$, l'extinction thermique de la PL est due à un processus gouverné par l'émission thermique des excitons du puits vers la barrière d'InP ou la couche de mouillage comme le prévoit le modèle d'émission thermique.

Par contre, quand l'épaisseur du puits est $d_{InAs} > d_c$, l'intensité de la PL multipics, comparativement à la PL à pic unique diminue peu avec l'augmentation de la température. Ceci indique que dans l'intervalle de température étudié (5 à 300 K), l'effet des processus de perte qui y sont activés thermiquement notamment l'émission thermique des porteurs de l'intérieur des îlots vers la couche de mouillage ou la barrière reste faible. Cette persistance de la PL est due essentiellement à la forte énergie de confinement 3D des porteurs dans ces îlots.

L'étude en fonction de la densité d'excitation nous a permis, d'autres parts, de confirmer que les différents pics constituant les spectres de PL multilignes provenaient de la recombinaison d'excitons confinés dans des régions de différentes épaisseurs comme nous l'avons supposé tout le long de cette étude et par le fait même d'écarter l'hypothèse d'une recombinaison à partir de niveaux excités.

Finalement, l'étude en polarisation n'a révélé aucun effet de polarisation notable dans la PL des différents échantillons étudiés, notamment, dans les spectres multilignes. Ce résultat nous a permis de conclure que l'ensemble des îlots n'a pas ou faiblement subi l'effet d'allongement suivant la direction $[1\bar{1}0]$, fréquemment observé dans le système InAs/InP.

En conclusion finale, on peut dire, qu'on combinant deux techniques de mesure optique comme la PL qui est très sensible aux fluctuations locales du potentiel de confinement avec la diffusion Raman dont le mécanisme est différent et ne comporte pas d'effet de diffusion et de relaxation des porteurs, on a pu obtenir des informations plus précises et complémentaires sur l'épaisseur et la morphologie de l'interface dans des hétérostructures comme les PQs. L'utilisation de la diffusion Raman nous a permis de mettre en évidence l'existence, dans certains échantillons, de la couche de mouillage et d'estimer son épaisseur, chose qui aurait été impossible à obtenir si on avait eu recours uniquement aux mesures de PL et de XRD. La simultanéité dans le changement d'aspects, observée dans les deux spectres Raman et PL, est une preuve directe que la diffusion Raman est aussi sensible que la PL aux changements morphologiques de la surface des couches contraintes lorsqu'on dépasse l'épaisseur critique. Cette étude nous a permis de mettre le doigt sur l'énergie d'émission de la PL d'un PQ InAs/InP avec une épaisseur de puits égale à 1 MC qui est située autour de 1.30 ± 0.01 eV. Cette assignation peut enlever ou réduire le désaccord reporté dans des travaux antérieurs entre les valeurs expérimentales et théoriques de l'énergie d'émission de PQs InAs/InP.

Avant de terminer et à la lumière des résultats obtenus par ce travail, il convient de proposer en perspective quelques pistes pour des études complémentaires sur ce

sujet qui seront susceptibles de répondre à certaines questions qui ont émergés à la suite de cette étude. On peut envisager les points suivant :

Des mesures de PLE sur les échantillons avec PL multiples apporteront sûrement des informations supplémentaires sur les épaisseurs.

Une étude des phénomènes de relaxation par des mesures de PL résolues dans le temps (PLRT), notamment la variation du temps de vie en fonction de la température permettront de préciser la nature du confinement (2D ou 3D) des excitons dans les structures responsables des émissions multiples.

Une étude plus poussée en température apportera des informations plus précises sur les mécanismes d'émissions thermiques et de transfert des porteurs entre les différentes familles d'îlots.

Une étude conjointes par diffusion Raman, XRD et PLE sur des échantillons de QWs $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$ avec différentes concentrations x notamment $x=0$ (InAs/InP) permettra la détermination de l'influence de l'intermixage As-P sur la fréquence des modes confinés et les résonances PLE.

REMERCIEMENTS

Il est évident que mon premier remerciement va à mon directeur de recherche R. Leonelli sans qui ce travail n'aurait pu voir le jour et ne serait ce qu'il est. S'il y a une chose qu'on ne peut ne pas apprécier chez lui, c'est sa grande compétence scientifique et sa parfaite maîtrise de la spectroscopie optique et ses différentes techniques de caractérisation. Aussi, durant la réalisation de ce projet, j'ai pu apprécier et profiter de ses grandes qualités humaines qui m'ont été d'un grand soutien matériel et moral pendant les moments difficiles.

Mes remerciements vont également au Professeur R. A. Masut de l'École Polytechnique de Montréal pour ses remarques et discussions stimulantes que j'ai eu l'occasion d'évoquer avec lui et aussi pour nous avoir permis de faire la croissance de nos échantillons.

J'exprime aussi tous mes remerciements à D. Frankland qui a réalisé la croissance de nos échantillons et les mesures par rayons X, et surtout pour sa grande disponibilité qui nous a fait profiter de son habileté et de ses connaissances sur la technique de croissance MOCVD du système InAs/InP.

Je remercie, aussi, N. Shtinkov pour nous avoir fourni les résultats de ses calculs obtenus par la méthode de liaison forte (TB).

Je tiens à remercier, aussi, le Professeur M. Côté et J. F. Chabot pour leur participation majeure à l'aboutissement de ce travail en réalisant les calculs *ab initio* et l'interprétation et les discussions fructueuses de ces résultats.

Je ne peux pas oublier l'aide précieuse et la présence quasi-continue tout le long de l'accomplissement de ce travail de mon cher ami et collègue G. Bentoumi qui m'a beaucoup aidé à réaliser plusieurs expériences et m'a soutenu moralement quand il le fallait.

Enfin mon attachement et ma grande affection vont aux membres de ma grande et petite famille qui ont pu supporter, pendant des années, mes plaintes répétées et mon humeur changeante, à tous je dirais merci infiniment et je vous doit une

reconnaissance éternelle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dots Heterostructures* (Ed. John Wiley et Sons Chichester, 1999).
- [2] C. Paranthoen, N. Bertu, O. Dehaese, A. L. Corre, J. Even, S. Loualiche, F. Lissilour, G. Moreau, and J.-C. Simon, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, L5 (2002).
- [3] P. Miska, C. Paranthoen, N. Bertu, J. Even, O. Dehaese, H. Folliot, N. Bertu, S. Loualiche, M. Senes, and X. Marie, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, L63 (2002).
- [4] B. Lambert, A. LeCorre, V. Drouot, H. L. Haridon, and S. Loualiche, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 143 (1998).
- [5] G. J. Weon, P. D. Jeong, U. H. Lee, J. S. Yim, D. Lee, and B. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1171 (2001).
- [6] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981).
- [7] D. J. B. Daniel and C. B. Duke, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966).
- [8] M. Altarelli, *Fundamentals of Semiconductors*, edited by G. Allen (Springer-Verlag, 1985).
- [9] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [10] P. M. Petroff and S. P. DenBaars, *Superlattices and Microstructures.* **15**, 15 (1994).
- [11] J. H. V. D. Merwe, *J. Appl. Phys.* **34**, 123 (1963).
- [12] J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, *J. Appl. Phys.* **41**, 3800 (1970).
- [13] R. People and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
- [14] A. Bensaada. Thèse de doctorat Université de Montréal (1994).

- [15] B. W. Dodson and J. Y. Tsao, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1325 (1987).
- [16] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [17] N. Carlsson, T. Junno, L. Montelius, M.-E. Pistol, L. Samuelson, and W. Seifert, *J. Cryst. Growth* **191**, 347 (1998).
- [18] R. P. Schneider and J. B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1998 (1990).
- [19] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desieres, and T. Benyattou, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 1176 (1999).
- [20] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [21] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1330 (1998).
- [22] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- [23] N. Kristaedter and al, *Electronics Lett.* **30**, 1416 (1994).
- [24] J.-Y. Marzin, J.-M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier, and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994).
- [25] S. Raymond, S. Fafard, P. J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P. M. Petroff, and J. L. Merz, *Phys. Rev. B* **54**, 11548 (1996).
- [26] S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **52**, 5752 (1995).
- [27] J. F. Carlin, R. Houdre, A. Rudra, and M. Ilegems, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3018 (1991).
- [28] R. Houdré, J. F. Carlin, A. Rudra, J. Ling, and M. Ilegems, *Superlattices Microstruc.* **13**, 67 (1993).

- [29] A. Rudra, R. Houdré, J. F. Carlin, and M. Ilegems, *J. Cryst. Growth* **136**, 278 (1994).
- [30] A. Michon, G. Saint-Girons, G. Beaudoin, I. Sagnes, L. Largeau, and G. Patriarche, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253114 (pages 3) (2005).
- [31] H. Marchand, P. Desjardins, S. Guillon, J. E. Paultre, Z. Bougrioua, R. Y. F. Yip, and R. A. Masut, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 527 (1997).
- [32] R. A. Masut, C. A. Tran, M. Beaudoin, and R. Leonelli (SPIE, 1995), vol. 2398, pp. 116–124.
- [33] M. Taskinen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Tulkki, T. Tuomi, and J. Ahopelto, *Surface Science* **376**, 60 (2002).
- [34] C. A. C. Mendonca, M. A. Cotta, E. A. Meneses, and M. M. G. Carvalho, *Phys. Rev. B* **57**, 12501 (1998).
- [35] P. J. Poole, J. McCaffrey, R. L. Williams, J. Lefebvre, and D. Chithrani, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1467 (2001).
- [36] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desieres, and T. Benyattou, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2932 (1998).
- [37] M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, M. C. Tamargo, and S. A. Schwarz, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2688 (1993).
- [38] M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, G. Guillot, T. Benyattou, C. Bru-chevallier, G. Bremond, et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 4761 (2004).
- [39] L. Gonzalez, J. M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor, and C. Ballesteros, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1104 (2000).
- [40] N. L. Girard, A. Rudra, and E. Kapon, *J. Cryst. Growth* **175**, 1210 (1997).

- [41] C. Walther, W. Hoerstel, H. Neihus, J. Erxmeyer, and W. T. Masselink, *J. Cryst. Growth* **209**, 572 (2000).
- [42] A. Bitz, C. Jordan, M. D. Ventra, K. A. Mader, L. C. Anderani, J. F. Carlin, A. Rudra, and J. L. Staehli, *Nuovo Cimento* **17D**, 1367 (1995).
- [43] H. Folliot, S. Loualiche, B. Lambert, V. Drouot, and A. L. Corre, *Phys. Rev. B* **58**, 10700 (1998).
- [44] B. Alen, J. Martinez-Pastor, A. Garcia-Cristobal, L. Gonzalez, and J. M. Garcia, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4025 (2001).
- [45] J. M. Garcia, L. Gonzalez, M. Gonzalez, J. P. Silveira, Y. Gonzalez, and F. Briones, *J. Cryst. Growth* **227-228**, 975 (2001).
- [46] L. Ouattara, A. Mikkelsen, E. Lundgren, M. Borgstöm, L. Samuelson, and W. Seifert, *Nanotechnology* **15**, 1701 (2004).
- [47] H. R. Gutierrez, M. A. Cotta, and M. M. G. de Carvalho, *J. Cryst. Growth* **254**, 1 (2003).
- [48] B. Lita, R. S. Goldman, J. D. Phillips, and P. K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2824 (1999).
- [49] B. Legrand, J. P. Nys, B. Grandidier, D. Stievenard, A. Lemaitre, J. M. Gerard, and V. Thierry-Mieg, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2608 (1999).
- [50] R. P. Schneider and B. W. Wessels, *J. Appl. Phys.* **70**, 405 (1991).
- [51] R. S. Bauer and G. Margaritondo, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 27 (1987).
- [52] D. Gershoni, H. Temkin, J. M. Vandenberg, S. N. G. Chu, R. A. Hamm, and M. B. Panish, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 448 (1988).
- [53] E. Yablanovitch and E. O. Kane, *Lightwave Technol.* **LT-6**, 1292 (1988).

- [54] R. Leonelli, C. A. Tran, J. L. Brebner, J. T. Graham, R. Tabti, R. A. Masut, and S. Charbonneau, *Phys. Rev. B* **48**, 11135 (1993).
- [55] P. Paki, R. Leonelli, L. Isnard, and R. A. Masut, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 956 (2000).
- [56] B. Salem, T. Benyattou, G. Guillot, C. Bru-Chevallier, G. Bremond, C. Monat, G. Hollinger, and M. Gendry, *Phys. Rev. B* **66**, 193305 (2002).
- [57] N. Peyghambarian, S. W. Koch, and A. Mysyrowicz, *Introduction to Semiconductors Optics* (Prentice Hall Series in Solid State Physical Electronics, 1993).
- [58] R. Dingle, W. Wiegmann, and C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 827 (1974).
- [59] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer, 1996).
- [60] F. V. de Sales, J. M. R. Cruz, S. W. da Silva, M. A. G. Soler, P. C. Morais, M. J. da Silva, A. A. Quivy, and J. R. Leite, *J. Appl. Phys.* **94**, 1787 (2003).
- [61] U. Bockelmann, *Phys. Rev. B* **48**, 17637 (1993).
- [62] R. Heitz, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, L. Eckey, M. Veit, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 361 (1996).
- [63] I. Vurgaftman and J. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 232 (1994).
- [64] A. V. Uskov, J. McInerney, F. Adler, H. Schweizer, and M. H. Pilkuhn, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 58 (1998).
- [65] P. C. Sercel, *Phys. Rev. B* **51**, 14532 (1995).
- [66] S. Sauvage, P. Boucaud, F. H. Julien, J.-M. Gerard, and J.-Y. Marzin, *J. Appl. Phys.* **82**, 3396 (1997).

- [67] R. Heitz, R. M. Veit, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, *Phys. Rev. B* **56**, 10435 (1997b).
- [68] T. Inoshita and H. Sakaki, *Phys. Rev. B* **46**, 7260 (1992).
- [69] F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H. Schweizer, M. H. Pilkuhn, B. Ohnesorge, and A. Forchel, *J. Appl. Phys.* **80**, 4019 (1996).
- [70] B. Ohnesorge, M. Albrecht, J. Oshinowo, A. Forchel, and Y. Arakawa, *Phys. Rev. B* **54**, 11532 (1996).
- [71] D. Morris, N. Perret, and S. Fafard, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3593 (1999).
- [72] U. Bockelmann and G. Bastard, *Phys. Rev. B* **42**, 8947 (1990).
- [73] R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, M. Grundmann, P. Chen, A. Hoffmann, A. Madhukar, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **57**, 9050 (1998).
- [74] X.-Q. Li and Y. Arakawa, *Phys. Rev. B* **56**, 10423 (1997).
- [75] M. Grundmann, N. N. Ledentsov, J. Christen, J. Bohrer, D. Bimberg, S. Rumivov, P. Werner, U. Richter, U. Gusole, J. Heindenreich, et al., *Phys. Lett.* **74**, 4043 (1995).
- [76] M. Sugawara, *Phys. Rev. B* **51**, 10743 (1995).
- [77] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, and A. Zwick, *Phys. Rev. B* **22**, 4804 (1980).
- [78] L. Pavesti, G. Mariotto, J. F. Carlin, A. Rudra, and R. Houdré, *Semicond. Sci. Technol* **9**, 256 (1994).
- [79] B. Jusserand and D. Paquet, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1752 (1986).
- [80] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by crystals*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Wiley, New York, 1978, 1978).

- [81] A. K. Sood, J. Menendez, M. Cardona, and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2111 (1985).
- [82] A. J. Shields, M. P. Chamberlin, and M. C. and K. Eberl, *Phys. Rev. B* **51**, 17728 (1985).
- [83] C. Colovard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **31**, 2080 (1985).
- [84] T. Ruf, *Phonon scattering in semiconductors, Quantum Wells and Superlattices : Basic Results and Applications* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998).
- [85] B. Jusserand and M. Cardona, in *Light scattering in Solids V*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [86] B. Jusserand, F. Molloy, R. Planel, E. Molinari, and S. Baroni, *Surf. Science* **267**, 171 (1992).
- [87] B. Jusserand, F. Alexandre, and D. P. G. LeRoux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 301 (1985).
- [88] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [89] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, *Phys. Rev. B.* **8**, 4734 (1973).
- [90] M. Chandrasekhar, J. B. Renucci, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **17**, 1623 (1978).
- [91] D. Y. Oberli, G. Bohm, G. Weimann, and J. A. Brum, *Phys. Rev. B* **49**, 5757 (1994).
- [92] K. Juan Jin, S. Hua Pan, and G. Zhen Yang, *Phys. Rev. B* **50**, 8584 (1994).
- [93] B. Babic and C. Schonenberger, *Phys. Rev. B* **70**, 195408 (2004).
- [94] S. Glutsch, D. S. Chemla, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **51**, 16885 (1995).

- [95] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and K. Kneipp, *Phys. Rev. B* **63**, 155414 (pages 8) (2001).
- [96] C. Jiang, K. Kempa, J. Zhao, U. Schlecht, U. Kolb, T. Basche, M. Burghard, and A. Mews, *Phys. Rev. B* **66**, 161404 (pages 4) (2002).
- [97] M. V. Klein, in *Light scattering in Solids I*, edited by M. Cardona (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [98] C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [99] *Raman Scattering in Materials Science* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2000).
- [100] J. N. Beaudry, R. A. Masut, P. Desjardins, P. Wei, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, F. Schiettekatte, and S. Guillon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 771 (2004).
- [101] P. F. Fewster and C. J. Curling, *J. Appl. Phys.* **62**, 4154 (1987).
- [102] B. Jusserand and J. Sapiel, *Phys. Rev. B* **24**, 7194 (1981).
- [103] L. Pavesti, G. Mariotto, J. F. Carlin, A. Rudra, and R. Houdré, *Solid. State. Commun.* p. 84705 (1992).
- [104] E. Molinari, A. Fasolino, and K. Kunc, *Phys. Rev. Lett.* (1986).
- [105] G. Fasol, M. Tanaka, H. Sakaki, and Y. Horikoshi, *Phys. Rev. B* **38**, 6056 (1988).
- [106] C. A. Tran, J. L. Brebner, R. Leonelli, M. Jouanne, and R. A. Masut, *Phys. Rev. B* **49**, 11268 (1994).
- [107] J. Groenen, A. Mlayah, R. Carles, A. Ponchet, A. LeCorre, and S. Salaun, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 943 (1996).
- [108] L. G. Quagliano, B. Jusserand, and D. Orani, *Phys. Rev. B* **56**, 4919 (1997).

- [109] P. H. Brocherds and K. Kung, *J. Phys. C* **11**, 4145 (1978).
- [110] J. F. Chabot, Mémoire de maîtrise Université de Montréal (2005).
- [111] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B864**, 136 (1964).
- [112] W. Kohn and L. G. Sham, *Phys. Rev.* **A1133**, 140 (1965).
- [113] X. Gonze and al, *Comput. Mater. Sci.* **25**, 487 (2002).
- [114] WWW.abinit.org.
- [115] J. Pedrew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 1993 (1981).
- [116] N. Troullier and J. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [117] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [118] J. Moreno and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **45**, 13891 (1992).
- [119] C. Broyden, *Math. Comput* **13**, 577 (1997).
- [120] X. Gonze, *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
- [121] X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [122] *Numerical Data and Functional Relationships in Sciences and Technology*, edited by O. Medlung and H. Weiss, Landolt-Borsein New series, Group III, Vol. 17 (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [123] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, and R. J. Nicholas, *J. Phy. Chem.* **13**, 899 (1980).
- [124] S. F. Ren, D. Lu, and G. Qin, *Phys. Rev. B* **63**, 195315 (2001).
- [125] D. R. Storch, R. Schneider, and B. W. Wessels, *J. Appl. Phys.* **72**, 3041 (1992).
- [126] D. Frankland, R. A. Masut, and R. Leonelli, *J. Vac. Sci. Technol.* **A20**, 1132 (2002).

- [127] T. B. Bahder, Phys. Rev. B **41** (1990).
- [128] M. Beaudoin, A. Bensaada, R. Leonelli, P. Desjardins, R. A. Masut, L. Isnard, A. Chennouf, and G. L'Esperance, Phys. Rev. B **53**, 1990 (1996).
- [129] N. Shtinkov, P. Desjardins, and R. A. Masut, Phys. Rev. B **66**, 195303 (2002).
- [130] S. Frechengues, V. Drouot, B. Lambert, D. Lemoine, S. Loualiche, A. L. Corre, and H. L'Haridon, Appl. Phys. Lett. **71**, 2818 (1997).
- [131] M. D. Ventra and K. A. Mader, Phys. Rev. B **55**, 13148 (1997).
- [132] J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [133] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, Appl. Phys. Rev. **89**, 5815 (2001).
- [134] P. Paki, R. Leonelli, L. Isnard, and R. A. Masut, J. Appl. Phys. **86**, 6789 (1999).
- [135] D. I. Lubyshev, P. P. Gonzalez-Borrero, J. E. Marega, E. Petitprez, J. N. La Scala, and P. Basmaji, Appl. Phys. Lett. **68**, 205 (1996).
- [136] L. Brusaferrri, S. Sanguinetti, E. Grilli, M. Guzzi, A. Bignazzi, F. Bogani, L. Carraresi, M. Colocci, A. Bosacchi, P. Frigeri, et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 3354 (1996).
- [137] C. A. C. Mendonca, E. Laureto, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, M. M. G. Carvalho, and E. A. Meneses, Appl. Phys. Lett. **72**, 1015 (1998).
- [138] D. Gammon, S. Rudin, T. L. Reinecke, D. S. Katzer, and C. S. Kyono, Phys. Rev. B **51**, 16785 (1995).
- [139] Z. Y. Xu, Z. D. Lu, X. P. Yang, Z. L. Yuan, B. Z. Zheng, and J. Z. Xu, Phys. Rev. B **54**, 11528 (1996).

- [140] X. Mu, Y. J. Ding, H. Yang, and G. J. Salamo, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1107 (2002).
- [141] E. M. Daly, T. J. Glynn, J. D. Lambkin, L. Considine, and S. Walsh, *Phys. Rev. B* **52**, 4696 (1995).
- [142] R. L. S. Devine, *Semicond. Sci. Technol.* **54**, 1171 (1988).
- [143] E. H. Reihlen, A. Persson, T. Y. Wang, K. L. Fry, and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **66**, 5554 (1989).
- [144] S. Fafard, Z. Wasilewski, J. McCaffrey, S. Raymond, and S. Charbonneau, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 991 (1996).
- [145] S. Raymond, S. Studenikin, S.-J. Cheng, M. Pioro-Ladrière, M. Ciorga, P. J. Poole, and M. D. Robertson, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 385 (2003).
- [146] H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J. P. Kotthaus, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2252 (1994).
- [147] P. D. Wang, J. L. Merz, S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P. M. Petroff, K. Uchida, N. Miura, et al., *Phys. Rev. B* **53**, 16458 (1996).
- [148] B. Salem, J. Olivares, G. Guillot, G. Bremond, J. Brault, C. Monat, M. Gendry, G. Hollinger, F. Hassen, and H. Maaref, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4435 (2001).
- [149] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, J. Olivares, B. Salem, T. Benyattou, and G. Bermond, *J. Appl. Phys.* **92**, 506 (2002).
- [150] K. Shiraishi, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1363 (1992).