



HAL
open science

Croissance et contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques semiconductrices CdSe/ZnSe placées en microcavités optiques

Ivan-Christophe Robin

► To cite this version:

Ivan-Christophe Robin. Croissance et contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques semiconductrices CdSe/ZnSe placées en microcavités optiques. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00011126

HAL Id: tel-00011126

<https://theses.hal.science/tel-00011126>

Submitted on 28 Nov 2005

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

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

THÈSE

présentée par

Ivan-Christophe ROBIN

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I

Discipline : Physique

Croissance et contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques semiconductrices CdSe/ZnSe placées en microcavités optiques

soutenue publiquement le lundi 24 octobre 2005

Composition du jury :

Président : **Philippe PEYLA**
Rapporteurs : **Bernard JUSSERAND**
Éric TOURNIÉ
Examineurs : **Jacqueline BLOCH**
Jean-Michel GÉRARD
Codirecteur de thèse : **Régis ANDRÉ**
Directeur de thèse : **Le-Si-Dang**

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Grenoble dans le Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) et au Laboratoire de Spectrométrie Physique, au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS "Nanophysique et Semiconducteurs", dirigée conjointement par Le Si Dang et par Jean-Michel Gérard. Je tiens à les remercier pour m'avoir accueilli dans cette équipe.

Je remercie Philippe Peyla pour avoir présidé le jury de thèse. Je suis aussi très reconnaissant à Bernard Jusserand et à Eric Tournié d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. J'ai beaucoup apprécié le regard original que chacun d'eux a porté sur ce travail. Merci aussi à Jacqueline Bloch dont j'avais déjà eu l'occasion d'apprécier la bonne humeur et la rigueur scientifique en conférence à St Petersburg et à Glasgow et qui m'a aussi fait le plaisir d'être dans mon jury de thèse. Son intérêt pour ce travail m'a beaucoup touché.

Ce travail a été dirigé par Régis André, à qui je destine les plus vifs et sincères remerciements. Sa grande culture dans le domaine de la croissance et des microcavités, sa patience, sa pédagogie, mais aussi sa disponibilité, sa serviabilité, sa bonne humeur et son humour en font un directeur de thèse exceptionnel. C'est un réel plaisir de travailler avec lui. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour la confiance et la liberté dans mon travail qu'il m'a toujours accordées. Il a su garder un regard critique tout au long de la thèse et m'a fait part de ses remarques et de ses idées très originales qui m'ont beaucoup aidé. J'ai aussi particulièrement apprécié son soutien et son écoute au quotidien, dans mon travail de recherche, dans mes recherches de post-doc et dans de nombreuses autres situations. Régis a toujours eu le souci de rendre mon travail de recherche le plus agréable possible. J'ai par ailleurs eu beaucoup de plaisir à partager avec lui mon goût pour la montagne et je tiens aussi à le remercier pour ses choix judicieux de sorties de ski de randonnée.

Je remercie également Le-Si-Dang d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse et pour les discussions très fructueuses que nous avons eues ensemble.

Merci beaucoup aussi à Jean-Michel Gérard, qui a suivi de très près l'évolution du projet "Photon Bleu", pour son goût pour les micropiliers et la physique des microcavités qu'il a su me faire partager. J'ai beaucoup apprécié son enthousiasme sa bonne humeur et son à propos remarquable dans ses remarques.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Henri Mariette pour son enthousiasme, sa bonne humeur et son humour. Merci également à Serge Tatarenko pour avoir contribué à m'initier à l'épitaxie et pour son aide en général dans le domaine de la croissance. Un grand merci à Catherine Bougerol pour tout le travail de microscopie électronique qu'elle a effectué sur mes

échantillons et les discussions renversantes que nous avons eues au sujet de boîtes à l'envers et de boîtes à l'endroit. Merci également à Kuntheak Kheng pour son aide et sa disponibilité pour les manip de micro-photoluminescence ainsi que pour sa bonne humeur. Je remercie également Joël Bleuse pour sa disponibilité lors de mes mesures de temps résolu. Merci aussi à Edith Bellet-Amalric pour le travail de diffraction X qu'elle a effectué sur mes échantillons. Merci également à Eric Delamadeleine pour sa disponibilité dans la réalisation des dépôts d'oxyde et pour sa gentillesse, à Marlène Falco pour sa bonne humeur et ses lithographies, à Yann Genuist pour sa présence indispensable et son savoir faire dans le dépannage d'un bâti d'épitaxie, à Yoann Curé pour sa grande disponibilité, sa bonne humeur permanente, à Fabrice Donatini pour les expériences de cathodoluminescence. Merci à Bruno Gilles pour les images de microscopie à force atomique sous ultra vide et à Joël Emery pour avoir regardé mes micro-flambys au MEB. Merci à Bruno Gayral pour ses discussions sur les microcavités, à Jean-Philippe Poizat pour m'avoir accueilli dans son bureau en Spectro à la fin de ma thèse et pour ses explications d'optique quantique, à Lucien Besombes pour avoir regardé mes boîtes quantiques en micro-photoluminescence sous champ magnétique, ainsi qu'à tous les autres permanents de l'équipe mixte pour leur disponibilité : Joël Cibert, Ronald Cox, Bruno Daudin, Eva Monroy, Christoph Simon.

Je remercie profondément les doctorants, stagiaires et post-docs avec qui j'ai collaboré. Merci tout d'abord à Frank Tinjod et à Mikaël Bertolini pour leur accueil pendant mon stage de DEA et pour m'avoir montré les joies de la croissance. Un grand merci à Sébastian Moehl pour sa patience en micro-photoluminescence et pour avoir essayé de parler allemand avec moi. Un grand merci à Sophie Carayon, avec qui j'ai eu la joie d'observer l'effet Purcell sur mes boîtes quantiques pour son soutien permanent. Je ne saurais assez remercier Laurent Maingault, avec qui j'ai partagé mon bureau pendant mes deux dernières années de thèse, pour sa gentillesse, son envie de faire régner la bonne humeur, et plus généralement pour tout ce qu'il fait si spontanément pour la collectivité. Merci également à Yoanna-Reine Nowicki-Bringuier (si si, il faut marquer tout ça) pour sa jovialité et pour être venue me divertir aussi fréquemment dans mon bureau pendant la rédaction de ma thèse. Je remercie également Andrea Balocchi pour avoir initié l'étude des dépôts d'oxyde pour réaliser des miroirs de Bragg, Jacek Kasprzak pour avoir toujours accepté avec beaucoup de gentillesse de caractériser les miroirs de Bragg en réflectivité, Sébastien Founta et Fabien Guillot pour leur aide dans les manip d'AFM à l'air, Christophe Couteau pour ses études d'émission de photons uniques. Je remercie également Fabian Rol, Stephane Marcet, Yoan Léger, Benoit Amstatt, Thomas Andreev, Thomas Aichele, Young Min Park, Erini Sarigiannidou pour avoir contribué à la bonne ambiance qu'on trouve dans l'équipe mixte.

Merci à toute ma famille pour leur présence et leur soutien. Merci en particulier à mon frère René-Karl pour son aide précieuse en programmation C++.

Table des matières

Remerciements	3
Introduction	7
1 Boîtes quantiques et sources de photons uniques	9
1.1 Les semi-conducteurs II-VI de la famille des séléniures	9
1.1.1 Structure cristalline	9
1.1.2 Structure de bande	10
1.1.3 Propriétés physiques	12
1.2 Confinement dans les nanostructures	16
1.2.1 Excitons	16
1.2.2 Structures de basse dimensionnalité	17
1.2.3 Transitions Optiques	24
1.2.4 Biexcitons et Multi-excitons dans les boîtes quantiques	26
1.3 Boîtes quantiques CdSe/ZnSe pour l'émission de photons uniques	30
1.3.1 Principe d'une source à un photon	30
1.3.2 Largeur de raie excitonique et écart X-XX	30
2 Croissance de boîtes quantiques CdSe/ZnSe	35
2.1 Croissance de ZnSe sur GaAs	36
2.1.1 Croissance sans utilisation d'un bâti III-V	36
2.1.2 Croissance avec tampon GaAs	48
2.2 Transition 2D-3D d'une couche contrainte de CdSe sur ZnSe	52
2.2.1 Épaisseur critique de CdSe sur ZnSe	54
2.2.2 Transition d'une couche contrainte de CdSe sur ZnSe par utilisation de sélénium amorphe	58
2.3 Caractérisations AFM de surfaces de CdSe et ZnSe	60
2.3.1 Îlots obtenus par utilisation de sélénium amorphe	61
2.3.2 Surfaces obtenues après désorption de sélénium amorphe sur des couches de CdSe d'épaisseurs inférieures à 3 monocouches : observation d'in- stabilités de Grinfeld ?	64
2.3.3 Influence de la configuration du bâti de croissance sur la formation des îlots	67
2.4 Images TEM avant encapsulation	72
2.4.1 Image TEM de 3 monocouches de CdSe recouvertes de sélénium amorphe	72
2.4.2 Image TEM après la formation des îlots de CdSe	73
2.5 Encapsulation d'îlots de CdSe	73

2.5.1	Encapsulation en mode ALE à 280°C	75
2.5.2	Encapsulation en mode ALE à 240°C	80
2.5.3	Modèle de ségrégation entre Cd et Zn pendant l'encapsulation en ALE	83
2.6	Caractérisations par diffraction X haute résolution	86
2.6.1	Mesure de l'épaisseur des barrières ZnSe	86
2.6.2	Mesure de la mosaïcité et de longueurs de corrélation dans le plan	87
2.6.3	Mesure de la composition en cadmium	89
2.7	Conclusion, discussion	91
3	Etudes optiques de boîtes quantiques CdSe/ZnSe	93
3.1	Etudes sur un ensemble de boîtes	93
3.1.1	Spectres d'émission à 10 K	94
3.1.2	Temps de déclin à 10 K	98
3.1.3	Evolution du temps de déclin et de l'intensité d'émission avec la température	104
3.1.4	Comparaison des comportements en température entre différents échantillons	106
3.1.5	Modèles de confinement dans nos hétérostructures CdSe/ZnSe	121
3.2	Etudes de boîtes uniques	129
3.2.1	Structure fine de l'exciton et du biexciton dans une boîte quantique asymétrique	129
3.2.2	Microphotoluminescence	131
3.2.3	Mesures sous champ magnétique	133
3.2.4	Etudes en température	138
3.2.5	Temps de déclin	139
3.3	Conclusion	144
4	Boîtes quantiques CdSe/ZnSe en microcavités piliers	145
4.1	Contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques uniques	145
4.1.1	Modification d'émission spontanée d'un émetteur placé en cavité	145
4.1.2	Effet Purcell	146
4.2	Présentation des micropiliers	148
4.2.1	Elaboration des micropiliers	149
4.2.2	Modes confinés des micropiliers	153
4.3	Etude d'un pilier de 1.1 μm de diamètre	158
4.3.1	Identification des modes	158
4.3.2	Observation de l'effet Purcell	160
4.3.3	Discussion	161
4.4	Conclusion, perspectives	167
	Conclusion	169

Introduction

Dès 1946, Purcell [1] prédit que les propriétés d'émission spontanée peuvent être modifiées par le milieu environnant de l'émetteur. Les premières observations expérimentales de la modification du taux d'émission spontané pour un émetteur en cavité ont lieu dans le domaine de la physique atomique dans les années 80 [2, 3, 4]. Ensuite, le contrôle de l'émission spontanée dans des microcavités à l'état solide est devenu un sujet d'étude important du fait des applications potentielles en optoélectronique [5]. C.Weisbuch démontre le couplage fort exciton-photon dans une microcavité planaire en semi-conducteurs en 1992 [6]. C'est la première expérience d'électrodynamique quantique en cavité réalisée sur un système de semi-conducteurs.

Parallèlement à ces développements, l'étude des boîtes quantiques, dont le processus de fabrication a été amélioré avec l'apparition de la méthode de croissance auto-organisée en 1984 [7], a permis l'observation des premiers effets du confinement tridimensionnel dans des hétérostructures de semi-conducteurs. Les propriétés des boîtes quantiques uniques avec une émission quasi-monochromatique à basse température et une séparation nette des niveaux d'énergie [8, 9] impose l'idée de les utiliser comme des atomes artificiels. Les effets démontrés sur les atomes allaient pouvoir être étudiés en milieu solide, en plaçant des boîtes quantiques en résonance des boîtes quantiques avec des modes de cavité optiques 0D. Ainsi, les modes optiques 0D de microcavités piliers sont observés pour la première fois par J.L.Jewell et al. en 1989 [10, 11] et étudiés systématiquement en 1996 par J.M.Gérard et al. [12]. Ce type de cavités leur permettra d'observer pour la première fois l'effet Purcell dans des micro-piliers GaAs/AlAs contenant des boîtes quantiques InAs en 1998 [13, 14]. Ces travaux montrent la faisabilité de sources à photons uniques monomodes utilisant le couplage entre le dipôle d'un exciton dans une boîte quantique et un mode de cavité. Depuis, beaucoup d'efforts ont été effectués dans le domaine des sources de photons uniques monomodes en utilisant des boîtes quantiques dans des micropiliers [15, 16, 13, 14, 17, 18, 19, 20]. L'effet Purcell dans de telles sources de photons uniques permet de contrôler l'émission spontanée de trois points de vue : (i) une bonne efficacité de collection peut être obtenue, (ii) l'émission monomode permet de contrôler la direction et la polarisation de l'émission [21, 22] et (iii) le raccourcissement du temps de vie radiatif permet d'éviter les effets de déphasage et de désexcitation non radiatives, ce qui est crucial pour l'obtention de photons indiscernables [19, 23].

Les efforts de recherche dans ce domaine ont été focalisés sur les matériaux III-V et les matériaux II-VI ont été moins étudiés, principalement du fait du manque de microcavités adaptées. Cependant, les boîtes quantiques II-VI présentent des propriétés très intéressantes dans le contexte de l'émission de photons uniques : la séparation exciton-biexciton (20 meV) permet d'envisager un fonctionnement de sources de photons uniques proche de la température ambiante [24] et le temps de déclin hors cavité (≈ 300 ps), beaucoup plus court que dans le cas de InAs/GaAs (≈ 1 ns), limite l'effet des processus de décohérence [25]. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est de mettre clairement en évidence une

exaltation de l'émission spontanée (effet Purcell) dans des boîtes quantiques CdSe/ZnSe placées dans une microcavité ayant la géométrie micro-pilier. Dans le cas des séléniures, il n'est pas possible d'élaborer une cavité entièrement épitaxiée contenant des boîtes quantiques CdSe/ZnSe, sans faire relaxer par formation de dislocations la couche de ZnSe. Ainsi, l'originalité de notre approche est d'avoir utilisé des cavités hybrides avec une couche de semi-conducteurs II-VI comme zone active et des miroirs de Bragg constitués de paires d'oxydes SiO_2/TiO_2 .

Ce travail comporte plusieurs aspects qu'il a fallu coordonner. La croissance de séléniures étant une thématique nouvelle au laboratoire au début de cette thèse, nous avons dû mettre au point et optimiser la croissance de boîtes quantiques CdSe/ZnSe. Nous avons ensuite élaboré des microcavités de suffisamment bonne qualité contenant ces boîtes et nous verrons pourquoi nous avons favorisé l'approche utilisant des cavités hybrides. Nous décrirons aussi les étapes de gravure qu'il a fallu mettre au point pour obtenir des micro-piliers à partir de microcavités planaires. Ce travail d'élaboration a été couplé à un travail important de caractérisations structurales et d'études optiques. Le premier chapitre présente le contexte de ce travail et justifie notre approche, en particulier l'utilisation de boîtes quantiques CdSe/ZnSe pour l'élaboration de sources à photons uniques. Le deuxième chapitre présente une nouvelle méthode d'élaboration de boîtes quantiques CdSe/ZnSe avec utilisation de sélénium amorphe ainsi que les caractérisations structurales de ces boîtes. Le troisième chapitre présente les études optiques qui ont été menées sur les boîtes hors cavité et enfin le quatrième chapitre traite de la mise en cavité de ces boîtes quantiques dans des micro-piliers à miroirs de Bragg. Nous présenterons en particulier des expériences de micro-photoluminescence résolue en temps sur des boîtes quantiques uniques CdSe/ZnSe en micropilier qui démontrent pour la première fois l'effet Purcell dans les matériaux II-VI.

Chapitre 1

Boîtes quantiques et sources de photons uniques

Il est possible depuis les années 70, en utilisant des techniques de croissance épitaxiale telles que l'épitaxie par jets moléculaires, de réaliser des hétérostructures de semi-conducteurs en maîtrisant la croissance à la monocouche atomique près. La plus simple de ces hétérostructures correspond à un puits quantique, c'est-à-dire un empilement de semi-conducteurs A et B de type A/B/A, où B possède une bande interdite plus faible que A. Dans un puits quantique, les électrons et les trous sont confinés dans la direction de croissance et libres dans les deux autres. Si maintenant on s'intéresse à des systèmes pour lesquels les porteurs de charge sont confinés dans toutes les directions, on parlera de boîtes quantiques. La théorie prédit des comportements particuliers dans ces structures, et des applications nouvelles sont pressenties, notamment dans le domaine de l'optique quantique.

Dans cette thèse, les matériaux utilisés sont des semi-conducteurs II-VI de la famille des séléniures. Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les principales propriétés de ces matériaux, puis nous ferons des rappels sur le confinement de charges dans les nanostructures. Nous verrons ensuite l'intérêt des boîtes quantiques pour un système d'émission de photons uniques et en particulier les avantages que présentent les boîtes CdSe/ZnSe.

1.1 Les semi-conducteurs II-VI de la famille des séléniures

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendéléiev, et d'un élément de la colonne VI.

- L'élément II possède 2 électrons de valence sur une orbitale s (par exemple $[\text{Cd}] = [\text{Kr}]3d^{10}5s^2$).
- L'élément VI possède 6 électrons de valence ($[\text{Se}] = [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$)

Un matériau II-VI comportera donc des liaisons de type sp^3 , où chaque anion (élément VI) se trouve dans un environnement tétraédrique de cations (élément II) et inversement.

1.1.1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI que nous avons fait croître cristallisent, dans nos conditions de croissance dans la structure blende de zinc. Elle se compose de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de grande diagonale [111] du cube, et occupés l'un par l'anion et l'autre par le cation. Par exemple, la structure de ZnSe est représentée sur la 1.1.

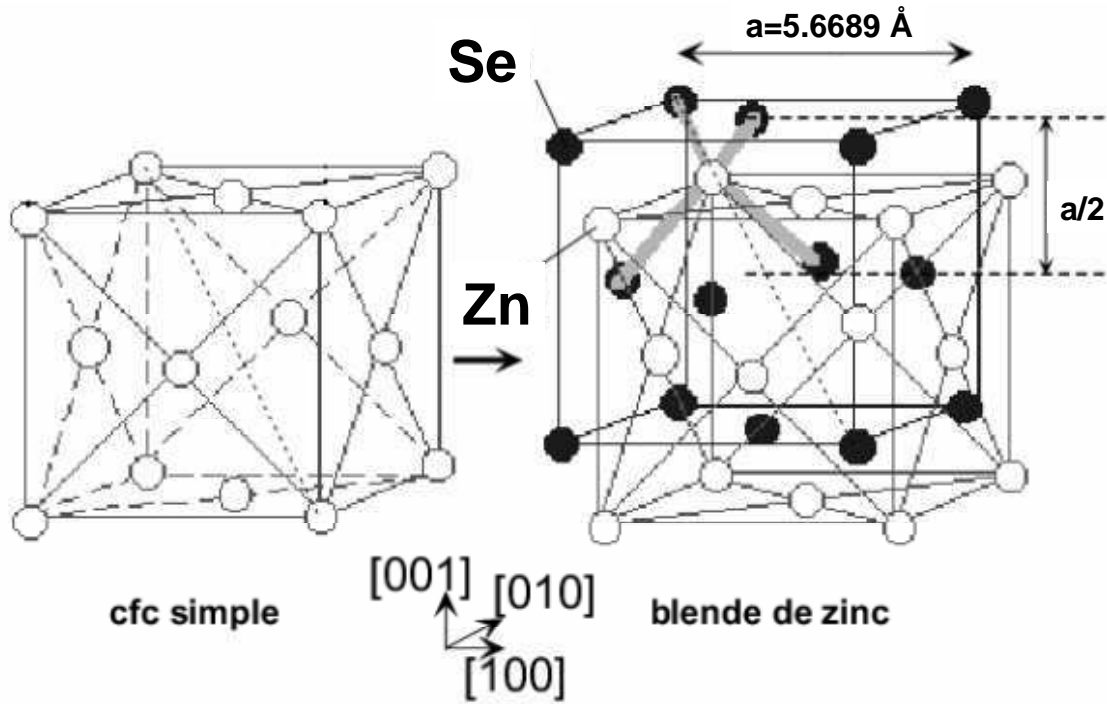


FIG. 1.1 – Maille blende de zinc du ZnSe, construite à partir de 2 mailles cfc décalées d'un quart de la grande diagonale.

Le CdSe cristallise naturellement dans une structure hexagonale. Cependant, dans le cas où on fait coître une couche mince de CdSe sur un matériau de structure blende de zinc tel que le ZnSe, le CdSe adopte également une structure zinc de blende. Ce sera la seule forme cristalline que nous considérerons donc pour le CdSe.

1.1.2 Structure de bande

Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes entre les orbitales s , p_x , p_y et p_z , associées aux paires d'atomes donne naissance aux bandes d'énergie. Les différentes bandes de conduction et de valence obtenues par recouvrement des fonctions s , p_x , p_y et p_z , puis en prenant en compte le couplage spin-orbite sont rappelées dans les figures 1.2 et 1.3.

Ainsi, la bande de valence de CdSe est essentiellement constituée de la couche p du sélénium (de configuration $[Ar] 3d^{10}4s^24p^4$) que complètent les deux électrons de la couche s du cadmium (de configuration $[Kr] 4d^{10}5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du cadmium vidée de ses électrons. La bande de conduction est non dégénérée (de masse effective m_e^*), et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électroniques, alors que la bande de valence, avant d'avoir pris en compte l'interaction spin-orbite est six fois dégénérée en $\vec{k} = 0$. Cette dégénérescence est partiellement levée par l'interaction spin-orbite dans le sélénium. Effectivement, le bon nombre quantique est le moment angulaire total J du trou, somme de son moment orbital $l_h = 1$ et de son moment de spin $s_h = 1/2$. J peut prendre les valeurs $1/2$ ou $3/2$ auxquelles correspondent deux bandes séparées à $k = 0$ par la constante de couplage spin-orbite (pour CdSe

cubique, $\Delta_{SO} \approx 420\text{meV}$). La bande $J = 3/2$ se dédouble pour $k \neq 0$, donnant naissance à deux bandes de courbures différentes se distinguant par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin : $J_z = \pm 1/2$ pour celle de plus forte courbure et $J_z = \pm 3/2$ pour celle de courbure moindre.

Ce sont au final les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite et le quadruplet Γ_8 est composé de deux bandes de courbures différentes : la bande des trous légers (*lh* pour light holes) et la bande des trous lourds (*hh*), par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$).

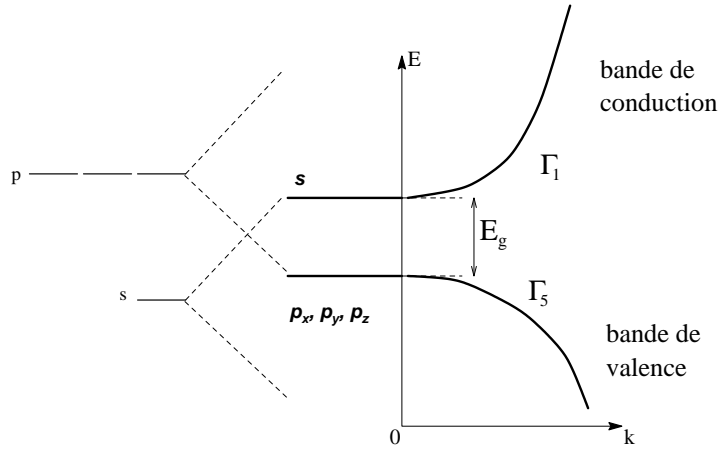


FIG. 1.2 – Schéma près du centre de la zone de Brillouin à partir des orbitales s , p_x , p_y et p_z . E_g est la largeur de la bande interdite.

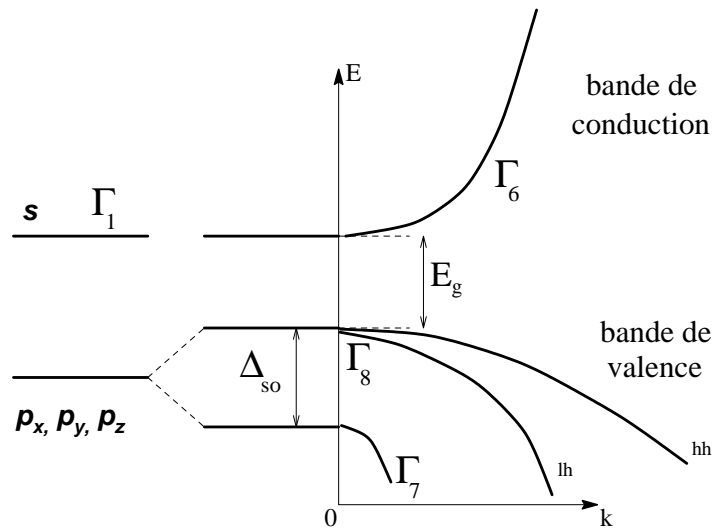


FIG. 1.3 – Schéma près du centre de la zone de Brillouin en tenant compte du couplage spin-orbite.

1.1.3 Propriétés physiques

Paramètre de maille et Energie de bande interdite

Les paramètres de maille et les énergies de bande interdite à 2 K des principaux semi-conducteurs utilisés dans cette thèse sont rappelés dans le tableau 1.1.

Composé	E_g (eV) (2 K)	a (Å)
<i>CdSe</i> (cubique)	1.847[26]	6,078[27]
<i>ZnSe</i>	2,825[28]	5.6689[29]
<i>GaAs</i>	1.519[30]	5.6537[29]
<i>AlAs</i>	2.229[31]	5.6611[32]

TAB. 1.1 – Bande interdite et paramètre de maille pour les principaux matériaux utilisés [33, 34]

Pour la croissance de boîtes quantiques et la réalisation de microcavités, le diagramme que nous utilisons couramment est celui donnant la bande interdite des semi-conducteurs en fonction du paramètre de maille (cf fig.1.4).

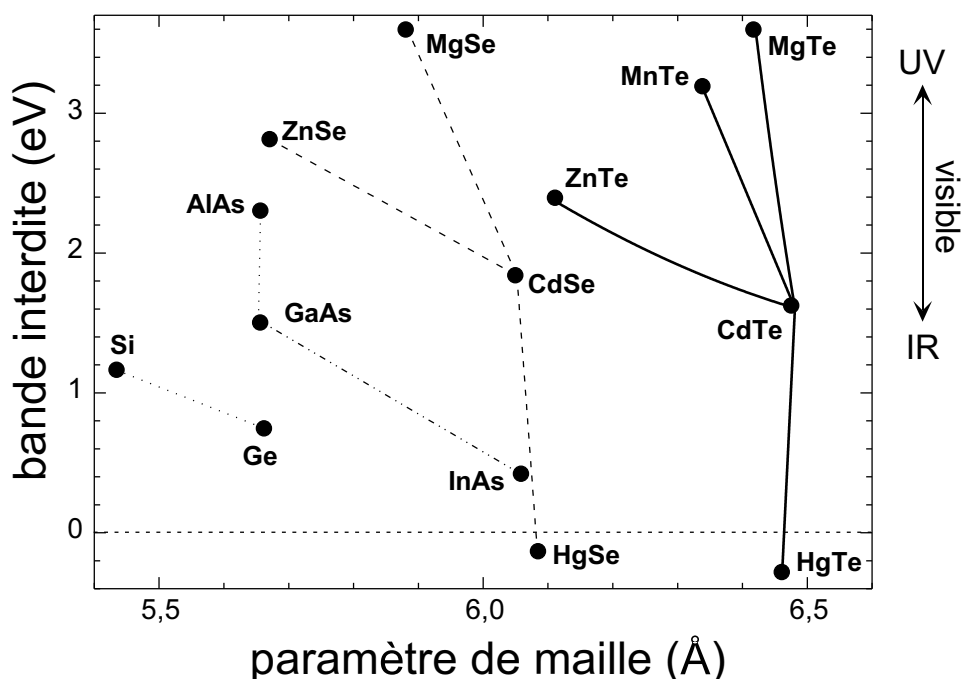


FIG. 1.4 – Énergie de bande interdite à 2 K en fonction du paramètre de maille pour différents semi-conducteurs.

Effectivement, la différence de paramètres de maille entre deux semi-conducteurs est un paramètre qui joue un rôle important dans la possibilité ou non de former des boîtes quantiques en mode Stranski-Krastanov (SK). Par ailleurs, pour faire des microcavités, on peut utiliser des miroirs de Bragg, constitués de deux types de semi-conducteurs devant

avoir des indices optiques différents. Pour avoir une grande différence d'indice, on cherche à utiliser des matériaux de grande différence de bande interdite mais de même paramètre de maille pour éviter la relaxation de contraintes par formation de dislocations. Nous verrons aussi que nous utiliserons comme substrat du GaAs pour faire croître du ZnSe, du fait des paramètres de maille voisins de GaAs et ZnSe.

Variation de l'énergie de bande interdite avec la température

Nous verrons que pour exploiter correctement nos expériences de photoluminescence en fonction de la température, nous serons amenés à considérer la variation de l'énergie de bande interdite avec la température. Comme nous venons de voir, la bande interdite résulte du couplage entre les atomes du cristal. Lorsque le cristal se dilate avec la température, le couplage diminue un peu. La figure 1.5 représente la variation de l'énergie de bande interdite de ZnSe avec la température. R.Pässler [34] montre que pour modéliser correctement la variation de l'énergie de bande interdite avec la température des semi-conducteurs des groupes IV, III-V et II-VI, ni la formule de Varshni $\left(E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}\right)$, ni la formule provenant du modèle de Bose-Einstein $\left(E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha \Theta}{\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1}\right)$ ne conviennent. Il modélise la dépendance en température de l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs par la relation suivante :

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha \cdot \Theta_p}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta_p}\right)^p} - 1 \right] \quad (1.1)$$

C'est cette relation que nous utiliserons par la suite. Le tableau 1.2 donne les paramètres α , Θ_p et p pour le CdSe et la ZnSe [34]

Composé	α (meV/K)	Θ_p	p
<i>CdSe</i>	0.405	168	2.58
<i>ZnSe</i>	0.49	190	2.67

TAB. 1.2 – Paramètres de variation de l'énergie de bande interdite

Indice de réfraction de ZnSe

Pour faire des émetteurs de photons uniques, nous avons élaboré des microcavités optiques avec une couche de ZnSe d'épaisseur optique $\lambda/2$ contenant des boîtes quantiques CdSe comme zone active, λ étant la longueur d'onde de résonance de la cavité. Pour obtenir l'épaisseur optique visée, une bonne connaissance de l'indice optique est nécessaire.

Variation de l'indice de réfraction de ZnSe avec la longueur d'onde

A une température donnée, l'indice d'un matériau varie avec la longueur d'onde. Il est par exemple facile de calculer la variation avec la fréquence de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'un gaz d'électrons, à partir de l'équation de mouvement d'un électron libre soumis à un champ électrique. Pour un ensemble de charges positives possédant une constante diélectrique $\epsilon(\infty)$ pour des fréquences nettement supérieures à la fréquence plasma $\omega_p =$

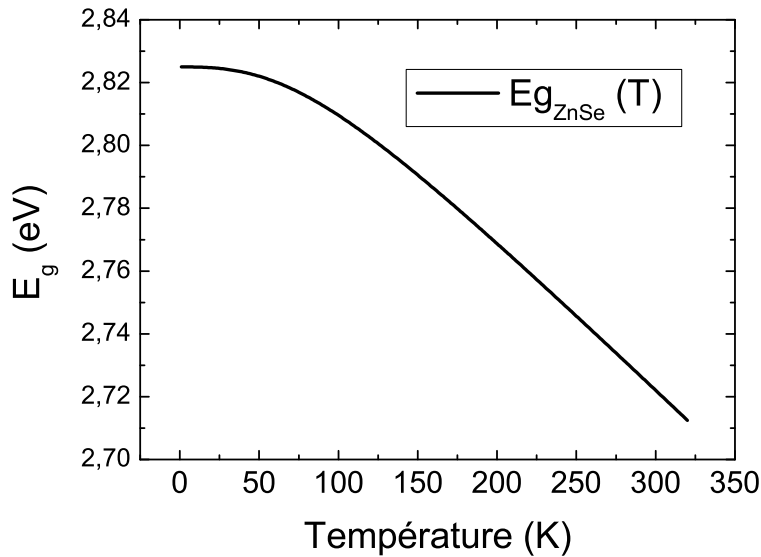


FIG. 1.5 – Variation de l'énergie de bande interdite de ZnSe en fonction de la température [34].

$\sqrt{4\pi ne^2/\epsilon(\infty)m}$ (avec n la densité électronique et m la masse d'un électron), la fonction diélectrique peut s'écrire : $\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) (1 - \omega_p^2/\omega^2)$

Par analogie avec la relation de dispersion du gaz d'électrons, les courbes expérimentales de variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde $n(\lambda)$ peuvent être modélisées empiriquement par la relation de Sellmeier :

$$n^2(\lambda) = a + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c} \quad (1.2)$$

La somme $(a+b)$ correspond à la constante $\epsilon(\infty)$ et $1/\sqrt{c}$ est étroitement lié à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur [35]. La dispersion est particulièrement importante au voisinage de l'énergie de bande interdite du semi-conducteur. Pour des énergies supérieures à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur, les ondes sont absorbées avec création d'une paire électron-trou et l'indice a une forte composante imaginaire rendant compte de l'absorption.

La figure 1.6 donne la variation de l'indice de réfraction de ZnSe en fonction de la longueur d'onde, mesuré par F.C.Peiris et al. à température ambiante [36].

Variation de l'indice de réfraction avec la température

Nous avons vu que l'énergie de bande interdite dépend de la température (équation 1.1). Le paramètre c dans la relation de Sellmeier (équation 1.2) étant lié à l'énergie de bande interdite, nous comprenons la variation de l'indice d'un semi-conducteur avec la température : à basse température, l'énergie de bande interdite du semi-conducteur augmente, donc le paramètre c diminue et la courbe de dispersion est décalée vers les plus courtes longueurs d'onde.

La variation de l'indice des alliages de séléniures avec la longueur d'onde a été beaucoup étudiée[36, 37, 38]. La connaissance de ces indices a même permis à F.C.Peiris et al. de faire croître des miroirs de bragg en utilisant des alliages ternaires[39]. Cependant, les valeurs

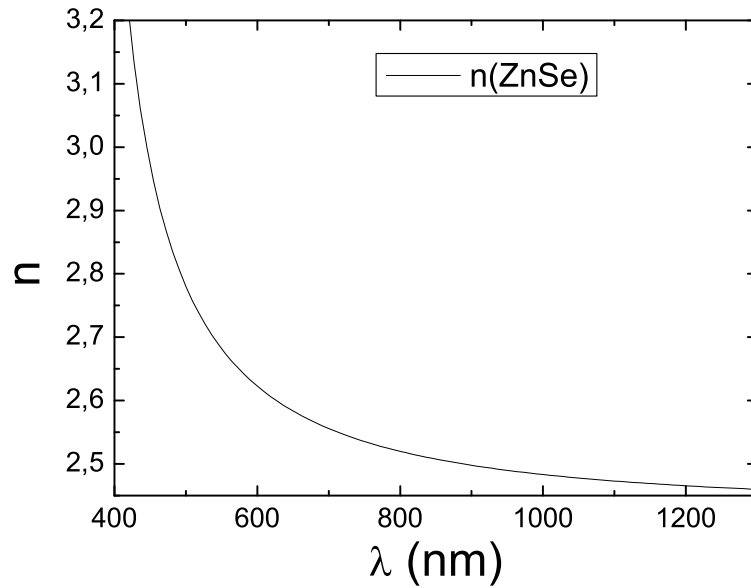


FIG. 1.6 – Variation de l'indice de ZnSe en fonction de la longueur d'onde à température ambiante [36].

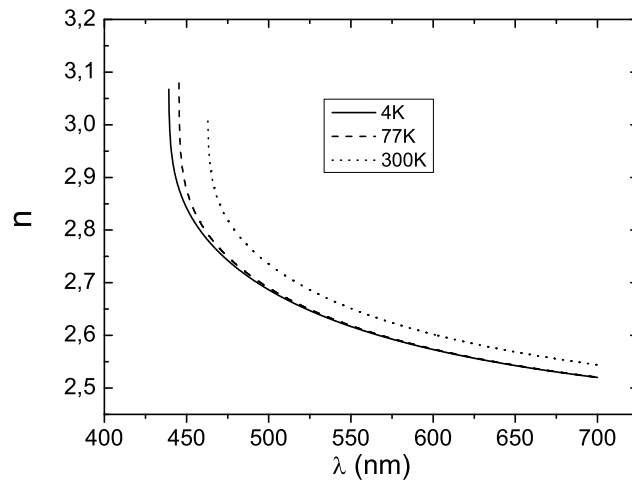


FIG. 1.7 – Variation de l'indice de ZnSe en fonction de la longueur d'onde et de la température.

d'indice de ZnSe à basse température n'existent pas dans la littérature pour la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse et nous aurons besoin de connaître la courbe de dispersion de l'indice de ZnSe à basse température si nous voulons ajuster un mode de cavité avec l'émission de boîtes CdSe à basse température. Les valeurs d'indice de ZnSe à 4K, 77K et température ambiante ont été déterminées par A.Balocchi, par ajustement de spectres de réflectivité de cavités ZnSe (Fig.1.7).

1.2 Confinement dans les nanostructures

1.2.1 Excitons

Les spectres de réflexion et d'absorption dans un semi-conducteur massif présentent souvent une structure lorsque l'énergie du photon incident est légèrement inférieure à l'énergie de la bande interdite E_G du semi-conducteur. Si les électrons et les trous n'interagissaient pas, seuls les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite pourraient être absorbés. L'interaction coulombienne entre porteurs abaisse l'énergie de ces excitations élémentaires à cause de la formation d'un état lié : l'exciton.

Effectivement, un électron et un trou peuvent être liés par leur interaction électrostatique, de la même façon qu'un électron et un proton. Le couple électron-trou est alors appelé exciton. Tous les excitons sont instables vis-à-vis du processus de recombinaison électron-trou, qui s'accompagne de l'émission d'un photon. Ainsi, on peut exciter un semi-conducteur grâce à des photons d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite et y créer des paires électron-trou. Ces paires relaxent ensuite leur énergie excédentaire en interagissant avec le réseau cristallin (via les phonons, qui sont des quasi-particules liées aux vibrations du réseau), jusqu'aux niveaux les plus bas sur lesquels elles se recombinent radiativement. C'est le principe de la photoluminescence. Dans le semi-conducteur massif, les niveaux les plus bas sont les niveaux d'excitons. Les recombinaisons excitoniques s'effectuent à une énergie $\hbar\omega = E_G - E_X$, où E_X est l'énergie de liaison de l'exciton.

Calculons l'énergie de liaison et le rayon de Bohr d'un exciton par analogie avec les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, dont l'énergie E_0 du niveau fondamental et le rayon de Bohr a_0 sont donnés par : $E_0 = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = -13.6 \text{ eV}$ et $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}$

Pour l'exciton (X), les masses effectives m_h^* du trou et m_e^* de l'électron sont du même ordre de grandeur et on doit considérer la masse réduite μ telle que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*}$.

On a donc pour l'exciton :

$$E_X = \frac{\mu e^4}{8(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \hbar^2} \quad (1.3)$$

et :

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \hbar^2}{\pi \mu e^2} \quad (1.4)$$

où ϵ_r est la constant diélectrique du semi-conducteur.

La fonction d'onde de l'état fondamental de l'exciton est alors une fonction hydrogénoïde $1s$ multipliée par une onde plane décrivant le mouvement du centre de masse :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}_{ex} \cdot \vec{R}) * \varphi^{3d}(r); \varphi^{3d}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a_0^*)^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0^*}\right) \quad (1.5)$$

où V est le volume de l'échantillon et \vec{R} est la position du centre de masse de l'exciton.

Le tableau 1.3 donne les énergies de liaison de l'exciton libre pour différents semi-conducteurs.

	GaAs	InAs	ZnSe	CdSe
E_X (meV)	≈ 4 [40, 41, 42]	≈ 2 [43]	≈ 17 [44]	≈ 15 [33]

TAB. 1.3 – Paramètres de variation de l'énergie de bande interdite

L'énergie de liaison d'un exciton dans un semi-conducteur massif peut être mesurée directement par absorption [45, 41, 42]. Effectivement, à basse température, l'absorption d'un photon $E_G - E_X$ conduit à la formation directe d'un exciton. Le recouvrement électron-trou étant particulièrement important à l'intérieur d'un exciton, la probabilité de transition est particulièrement forte : l'exciton apparaît dans le spectre d'absorption sous la forme d'un pic marqué à l'énergie $\hbar\omega = E_G - E_X$. Il peut être suivi pour des matériaux de très bonne qualité par des pics moins intenses entre $E_G - E_X$ et E_G correspondant à la création directe d'excitons dans un état de plus haute énergie ($n=2, \dots$). A partir de E_g , on observe un continuum d'absorption bande à bande.

L'énergie de liaison d'un exciton peut aussi être déterminée par photoluminescence. Cependant la détermination de l'énergie de liaison est moins directe que dans le cas des expériences d'absorption, car on n'observe de la luminescence qu'à l'énergie de l'exciton $E_G - E_X$. On déduit l'énergie de liaison de l'exciton à partir d'une énergie d'activation obtenue en mesurant la diminution de l'intensité de la raie excitonique avec la température [40, 43].

On voit aussi dans les spectres de photoluminescence proches de l'énergie de bande interdite des raies d'émission dues à la recombinaison d'excitons dans des états excités ($n=2, \dots$) et à la recombinaison d'excitons piégés sur des impuretés [30, 43, 46]. Effectivement, nous avons jusqu'à présent considéré l'exciton comme libre dans le cristal, mais il est plus souvent piégé sur des défauts et la luminescence est alors observée à l'énergie $\hbar\omega_L = E_G - E_X - E_L$ où E_L est l'énergie de localisation. Enfin, la recombinaison excitonique peut s'accompagner de l'émission de phonons longitudinaux optiques d'énergie $\hbar\omega_{LO}$ ($\hbar\omega_{LO} = 31$ meV dans le cas de ZnSe [46]), lesquels amenuisent d'autant l'énergie du photon émis [47, 46]. Dans ce cas, l'émission est observée à l'énergie $\hbar\omega_{pl(LO)} = E_G - E_X - E_L - \sum \hbar\omega_{LO}$.

Les paires électron-trou sont faiblement localisées de manière incontrôlée sur des impuretés dans un matériau massif et l'émission de lumière par photoluminescence n'est souvent possible qu'à basse température. Nous allons voir que dans des structures de dimensionnalité réduite, il est possible de quantifier le mouvement des électrons et des trous, d'augmenter le recouvrement de leurs fonctions d'onde et d'améliorer la tenue en température de la luminescence.

1.2.2 Structures de basse dimensionnalité

Le fait de confiner une paire électron-trou à l'aide de barrières de potentiel dans une zone nanométrique a deux effets :

- La discrétisation des niveaux d'énergie autorisés ainsi que le changement de la forme de la densité d'états en fonction de l'énergie
- Une augmentation du recouvrement de la fonction d'onde de l'électron et du trou, ce qui se traduit par des probabilités de transition plus importantes.

Confinement dans un puits de potentiel

Lorsqu'une particule de masse m subit l'action d'un potentiel $V(\vec{r}, t)$, sa fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ obéit à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (1.6)$$

où Δ est l'opérateur laplacien $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Dans le cas d'un puits quantique, le potentiel ne dépend pas du temps. On cherche les solutions sous la forme $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})\chi(t)$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) \right] + V(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Nous avons l'égalité entre une fonction ne dépendant que du temps et une fonction ne dépendant que de \vec{r} , ce qui n'est possible que si chacune des fonctions est en fait une constante. En écrivant que cette constante est égale à $E = \hbar\omega$, nous obtenons les équations :

$$\chi(t) = A \exp(-i\omega t) \quad (1.8)$$

et

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Cette dernière équation peut aussi se mettre sous la forme

$$H\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (1.10)$$

où H est l'hamiltonien du système.

Dans le cas d'un puits quantique de largeur a , la particule n'est confinée que dans la direction x . Nous considérons donc suivant cette direction un potentiel carré à une dimension $V(x)$, avec $V(x)=0$ pour $x < -\frac{a}{2}$ (région I), $V(x)=-V_0$ pour $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ (région II) et $V(x)=0$ pour $x > \frac{a}{2}$ (région III)

Nous nous intéresserons à des fonctions d'ondes confinées dans le puits, soit $-V_0 < E < 0$. Les fonctions d'onde se mettent alors sous la forme :

$$\varphi_I(x) = B_1 \exp(\rho x) + B'_1 \exp(-\rho x) \quad (1.11)$$

$$\varphi_{II}(x) = A_2 \exp(ikx) + A'_2 \exp(-ikx) \quad (1.12)$$

$$\varphi_{III}(x) = B_3 \exp(\rho x) + B'_3 \exp(-\rho x) \quad (1.13)$$

avec :

$$\rho = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1.14)$$

$$k = \sqrt{\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}} \quad (1.15)$$

En écrivant que $\varphi(x)$ et $\frac{d\varphi}{dx}$ sont continues en $-\frac{a}{2}$ et en $\frac{a}{2}$, et que la fonction d'onde ne diverge pas à l'infini, on trouve $B'_1 = B_3 = 0$ et la condition :

$$\left(\frac{\rho - ik}{\rho + ik} \right)^2 = \exp(2ika) \quad (1.16)$$

En posant

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \quad (1.17)$$

l'équation 1.16 conduit à deux types de solutions :

– soit :

$$\left| \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \right| = \frac{k}{k_0} \quad (1.18)$$

avec $\tan\left(\frac{ka}{2}\right) > 0$

– soit :

$$\left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| = \frac{k}{k_0} \quad (1.19)$$

avec $\tan\left(\frac{ka}{2}\right) < 0$

Les niveaux d'énergie sont donc discrets et déterminés par l'intersection d'une droite avec des arcs de sinussoïde (figure 1.8). De même, les vecteurs d'onde k possibles sont discrets et la fonction d'onde est constituée d'exponentielles décroissantes à l'extérieur du puits et de la somme d'une onde propagative et d'une onde contra-propagative à l'intérieur du puits. On voit donc bien les deux effets du puits de potentiel : il quantifie l'énergie de la particule et il la confine à l'intérieur du puits.

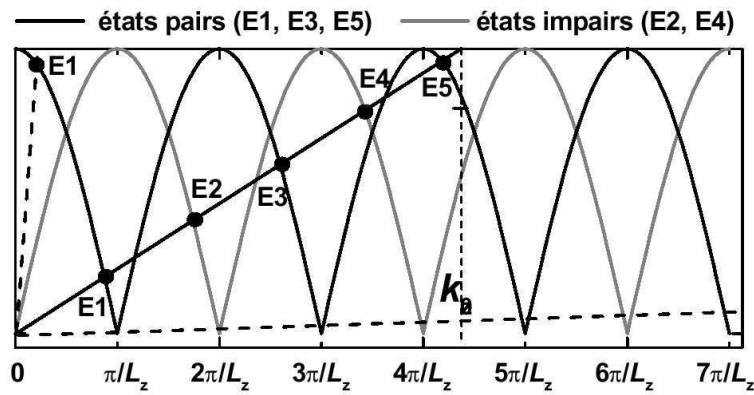


FIG. 1.8 – Quantification du vecteur d'onde k_z (solutions à l'intersection de la droite de pente $\frac{1}{k_0}$ avec $|\cos|$ et $|\sin|$). Les pontillés représentent les cas limites où $V_0 \rightarrow \infty$ et $V_0 \rightarrow 0$

Pour un puits avec des barrières infinies, on trouve des fonctions d'onde stationnaires à l'intérieur du puits d'énergies :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (1.20)$$

n étant un entier supérieur ou égal à 1.

Exciton dans un puits quantique

On peut appliquer ce formalisme à un électron et un trou dans un puits quantique constitué d'une couche d'épaisseur L_z d'un semi-conducteur de petite énergie de bande interdite (CdSe par exemple) entre deux barrières constituées d'un semi-conducteur de plus grande énergie de bande interdite (ZnSe par exemple). On peut ainsi calculer, pour l'électron et pour le trou, les énergies E_{ei} et E_{hi} accessibles pour un déplacement suivant z , ainsi que la forme des fonctions d'onde $\varphi_{ei}(z)$ $\varphi_{hi}(z)$ décrivant le mouvement suivant z .

Dans le cadre de la théorie de la fonction enveloppe [48], la fonction d'onde d'un électron confiné dans un puits quantique s'écrit :

$$\Psi_{\nu, i, \vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) = u_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\vec{k}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}) \varphi_{ei}(z) \quad (1.21)$$

$u_\nu(\vec{r})$ est la partie périodique de la fonction de Bloch au centre de zone pour la bande ν du matériau. S est la surface de normalisation ($\langle \Psi_{\nu,i,\vec{k}_\parallel} | \Psi_{\nu,i,\vec{k}_\parallel}^* \rangle = 1$).

Lors de la création d'une paire électron-trou dans un puits quantique, par absorption par exemple d'un photon dans la barrière puis relaxation dans le puits, l'électron et le trou interagissent par interaction coulombienne, comme dans le matériau massif, les fonctions d'onde de l'électron et du trou étant localisées dans le puits.

L'hamiltonien d'une paire électron-trou est alors donné par $H = H_e + H_h + H_{e-h}$, où les indices e et h représentent l'électron et le trou et

$$H_{e(h)} = \frac{\vec{p}^2}{2m_{e(h)}^*} + V_{e(h)}(z) \quad (1.22)$$

L'interaction coulombienne est donnée par

$$H_{e-h} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e-h}} \quad (1.23)$$

ϵ_r étant la constante diélectrique du matériau.

En introduisant la masse totale $M = m_e^* + m_h^*$, la masse réduite μ définie au paragraphe 1.2.1, la position relative de l'électron et du trou dans le plan du puits $\rho_\parallel = \rho_{e\parallel} - \rho_{h\parallel}$, la position relative de l'électron et du trou suivant l'axe z $z_r = |z_e - z_h|$ et la position du centre de masse dans le plan de la couche $\vec{R} = \frac{me\vec{r}_e + mh\vec{r}_h}{M}$, on peut effectuer la séparation des variables entre le mouvement relatif électron-trou et celui du centre de masse de l'exciton : L'Hamiltonien peut se mettre sous la forme $H = H_{c.m.} + H_{exciton} + H_{z,e} + H_{z,h}$, avec :

$$H_{c.m.} = \frac{\vec{P}_\parallel^2}{2M} \quad (1.24)$$

l'hamiltonien du centre de masse

$$H_{exciton} = \frac{\vec{p}_\parallel^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \sqrt{\rho_\parallel^2 + z_r^2}} \quad (1.25)$$

l'hamiltonien de la particule réduite, et

$$H_{ze(h)} = \frac{\vec{P}_{ze(h)}^2}{2m_{e(h)}} \quad (1.26)$$

l'hamiltonien de l'électron (trou) confiné suivant z. L'hamiltonien $H_{exciton}$ fait intervenir l'interaction coulombienne et traduit la formation de l'exciton dans un puits quantique. L'électron et le trou sont liés par interaction coulombienne comme dans le matériau massif et forment le système hydrogénoïde qu'est l'exciton. On peut découpler les effets de confinement suivant z et les effets excitoniques : nous pouvons définir une énergie de liaison excitonique qu'il faudra prendre en compte en plus des énergies de confinement du trou et de l'électron. Ainsi, la recombinaison d'un électron sur le niveau fondamental E_{e1} et un trou sur le niveau fondamental E_{h1} donnera un photon à l'énergie $\hbar\omega_{pl} = E_g + E_{e1} + E_{h1} - E_X$ où E_X est l'énergie de liaison de l'exciton. Notons que dans un puits quantique, la densité d'états reste continue, car les porteurs ne sont confinés que dans une seule direction et la relation de dispersion entre l'énergie et les vecteurs d'onde dans le plan est parabolique.

Confinement dans une boîte quantique

Pour une boîte quantique, les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace. Dans ce cas, l'énergie des porteurs de charge est totalement quantifiée, ce qui nous donne maintenant une densité d'états discrète, comme celle des électrons dans un atome, ce qui vaut aux boîtes quantiques l'appellation d'atomes artificiels. Par exemple, les énergies accessibles à une particule de masse m^* dans une boîte à barrières infinies de dimension L_x , L_y , L_z dépend de trois nombres quantiques l , m et n :

$$E_{l,m,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{l^2}{L_x^2} + \frac{m^2}{L_y^2} + \frac{n^2}{L_z^2} \right) \quad (1.27)$$

Lors de la création d'une paire électron-trou, il faut prendre en compte l'interaction coulombienne en plus des effets du confinement quantique, comme dans le cas du puits quantique. L'énergie d'interaction coulombienne varie typiquement en $\frac{1}{a}$, a étant la distance moyenne entre l'électron et le trou, alors que l'énergie de confinement quantique varie en $\frac{1}{L_{x,y,z}^2}$.

Dans la pratique, nous sommes cependant loin du cas idéal d'une boîte cubique ponctuelle dans un matériau de grande énergie de bande interdite procurant un confinement infini. Voyons, dans le cas de boîtes quantiques CdSe comment décrire les états confinés des électrons et des trous. Nous en déduisons des propriétés sur les transitions optiques.

Dans le cas de boîtes quantiques CdSe épitaxiées, la taille latérale de nos boîtes est de l'ordre de 10nm et leur hauteur est de l'ordre de quelques nanomètres. Par rapport au puits quantique 2D, le confinement latéral va introduire des niveaux pour les électrons et pour les trous proches en énergie des niveaux trouvés avec le confinement suivant z .

Nous pouvons distinguer deux cas limites dans le calcul de la probabilité de transition interbande :

- Si la taille latérale de la boîte ξ est suffisante, l'interaction coulombienne est dominante et lie l'électron et le trou pour former un exciton, dont le rayon de Bohr a_B est 56 Å pour CdSe. C'est le régime de *confinement faible*. Les effets de confinement quantique sont perturbatifs et pour $\xi \gg a_B$, nous retrouvons le problème du puits quantique.
- Pour $\xi \ll a_B$, nous sommes dans le régime de *confinement fort*. La corrélation électron-trou est faible et le terme de Coulomb n'introduit qu'une faible perturbation aux niveaux confinés.

Les données expérimentales sur la taille de nos boîtes nous montrent que nous sommes dans une situation intermédiaire entre le confinement fort et le confinement faible : nous verrons au chapitre 2 que le diamètre des îlots de CdSe utilisés pour former les boîtes quantiques, mesurés en microscopie à force atomique est de l'ordre de 20 nm. Après encapsulation, nos études optiques nous montrent que la taille latérale des boîtes est plutôt de l'ordre de 10 nm. Ainsi, la taille latérale de nos boîtes est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton dans CdSe (5.6 nm). Un calcul de temps de vie radiatif dans l'hypothèse du confinement fort présenté au paragraphe suivant nous montrera que nous sommes effectivement dans une situation intermédiaire entre le confinement fort et le confinement faible. Nous allons présenter maintenant comment nous pouvons décrire le confinement dans une boîte quantique dans l'hypothèse du confinement faible et du confinement fort.

Cas du confinement faible :

Dans le cas du régime de confinement faible, nous avons donc la formation d'un exciton quasi 2D. Pour un puits suffisamment étroit, on peut alors négliger la corrélation électron-trou suivant z et séparer les variables du mouvement dans le plan de la boîte et suivant z . La fonction d'onde pour décrire une paire électron trou confinée dans nos boîtes sera de la forme :

$$\Psi(X, Y, \rho, z_e, z_h) = \varphi_e(z_e)\varphi_h(z_h)\varphi^{2d}(\rho)\psi(X, Y) \quad (1.28)$$

$\varphi_e(z_e)$ et $\varphi_h(z_h)$ représentent le confinement par le potentiel suivant z . $\varphi^{2d}(\rho)$ est une fonction décrivant le mouvement de la particule réduite ($\rho = |\vec{r}_{e\parallel} - \vec{r}_{h\parallel}|$). Le mouvement relatif est décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde purement 2D caractérisée par un rayon de Bohr a_{2d} fixé par l'interaction coulombienne et le confinement suivant z . On prend donc $\varphi^{2d}(\rho)$ de la forme :

$$\varphi^{2d}(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi a_{2d}^2}} \exp(-\rho/a_{2d}) \quad (1.29)$$

a_{2d} décrit la distance moyenne électron-trou dans le plan de la couche.

$\psi(X, Y)$ décrit le mouvement du centre de masse, qui va dépendre du confinement latéral de la boîte. Le confinement du mouvement du centre de masse dans le plan de la boîte va induire des quantifications de l'énergie avec deux nombres quantiques supplémentaires n_x et n_y en plus du nombre quantique n_z dû au confinement suivant z . L'énergie due au confinement dans le plan est de l'ordre de $\frac{\hbar^2\pi^2}{2ML_{x,y}^2} \ll \frac{\hbar^2\pi^2}{2ML_z^2}$.

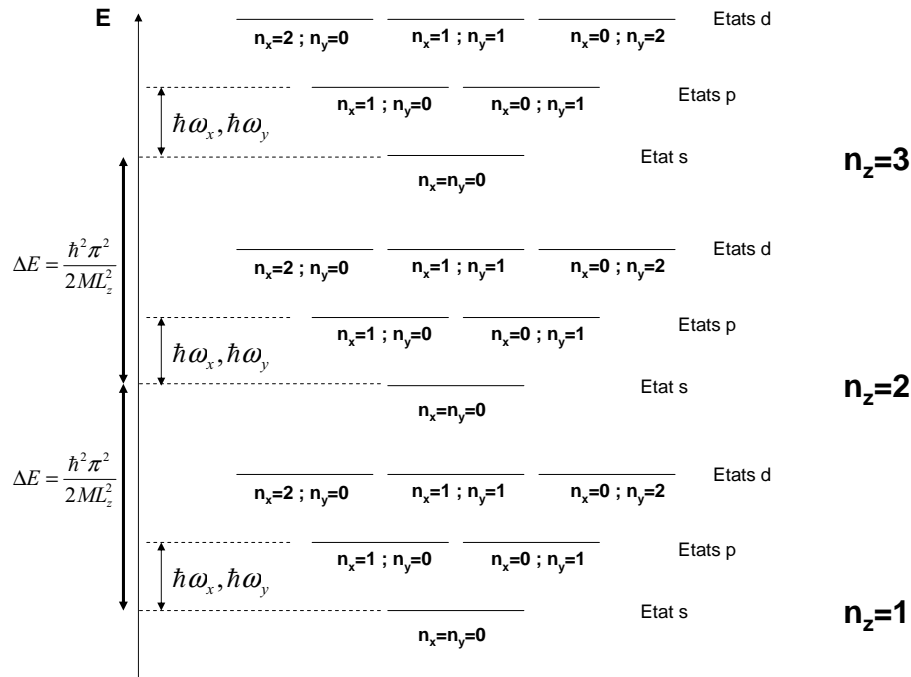


FIG. 1.9 – Niveaux excitoniques dans une boîte à confinement latéral parabolique $V_{e(h)}(x, y) = V_{e(h)0} + \frac{1}{2}m_{e(h)}\omega_x^2x^2 + \frac{1}{2}m_{e(h)}\omega_y^2y^2$.

On peut par exemple prendre comme confinement latéral un potentiel parabolique pour

l'électron et le trou [49, 50] :

$$V(x, y) = V_0 + \frac{1}{2}m_{e,h}\omega_x^2x^2 + \frac{1}{2}m_{e,h}\omega_y^2y^2 \quad (1.30)$$

Les énergies propre de l'hamiltonien du centre de masse sont alors de la forme

$$E_{C.M.} = (n_x + 1/2)\hbar\omega_x + (n_y + 1/2)\hbar\omega_y \quad (1.31)$$

La fonction d'onde du centre de masse est donnée par :

$$\psi(X, Y) = \varphi_{n_x}(X) * \varphi_{n_y}(Y) \quad (1.32)$$

φ_{n_x} et φ_{n_y} étant les fonctions d'onde d'un oscillateur harmonique à une dimension. Pour $n_{x,y} = 0$, on a des fonctions de type s, pour $n_{x,y} = 1$, on a des fonctions de type p, etc...

En particulier, pour le niveau fondamental, $\psi(X, Y)$ est donnée par le produit de deux gaussiennes :

$$\psi(X, Y) = \frac{1}{\sqrt{\pi\xi_x}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{X^2}{\xi_x^2}\right) * \frac{1}{\sqrt{\pi\xi_y}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{Y^2}{\xi_y^2}\right) \quad (1.33)$$

avec les paramètres de localisation $\xi_i = \sqrt{\hbar/M\omega_i}$ qui donnent l'ordre de grandeur des dimensions latérales de la boîte.

Dans ce modèle, le niveau fondamental dans la boîte sera donné par $n_x = n_y = 0$ et $n_z = 1$. Ce sera dans une fonction de type s, sans plan nodal. Les premiers niveaux excités seront donné par $n_x = 1, n_y = 0$ et $n_z = 1$ ou $n_x = 0, n_y = 1$ et $n_z = 1$. Ce seront des niveaux de type p et ils seront dégénérés si la boîte est isotrope. Nous avons ensuite trois niveaux de type d : toujours $n_z = 1$ et $n_x = 2, n_y = 0$ ou $n_x = 1, n_y = 1$ ou $n_x = 0, n_y = 2$. On peut ainsi classifier tous les niveaux excités de la boîte (figure 1.9).

Cas du régime de confinement fort :

Dans le cas du régime de confinement fort, nous ne pouvons plus considérer le confinement du centre de masse de l'électron et du trou. Nous devons considérer les fonctions d'onde de l'électron et du trou séparément. Nous calculons alors des niveaux d'énergie pour l'électron dans la bande de conduction et pour le trou dans la bande de valence. Cependant, même en régime de confinement fort, nous avons toujours la dimension latérale des boîtes qui est grande par rapport à leur dimension suivant l'axe de croissance. En utilisant comme confinement latéral un potentiel parabolique pour l'électron et le trou, nous pouvons par exemple calculer les niveaux de type s, p, d, ect... pour l'électron et le trou séparément. La classification des niveaux d'énergie en niveaux de type s, p, d ect...n'est cependant qu'une approximation de la réalité. Lin-Wang et al. ont calculé les fonctions d'onde des électrons et des trous pour une boîte quantique pyramidale à 250000 atomes d'InAs/GaAs [51](figure 1.10). Nous voyons que pour les électrons, l'état fondamental est bien de type s et les deux premiers états excités ressemblent bien à des états de type p. C'est déjà un peu moins le cas pour les fonctions d'onde de la bande de valence. Pour les niveaux suivants, il est difficile de reconnaître les symétries des états d.

Par la suite, en régime de confinement fort, nous ne considérerons pour les électrons et les trous qu'un état fondamental de type s et deux états excités de type p, chaque état pouvant être occupé par deux électrons ou deux trous, du fait du principe de Pauli.

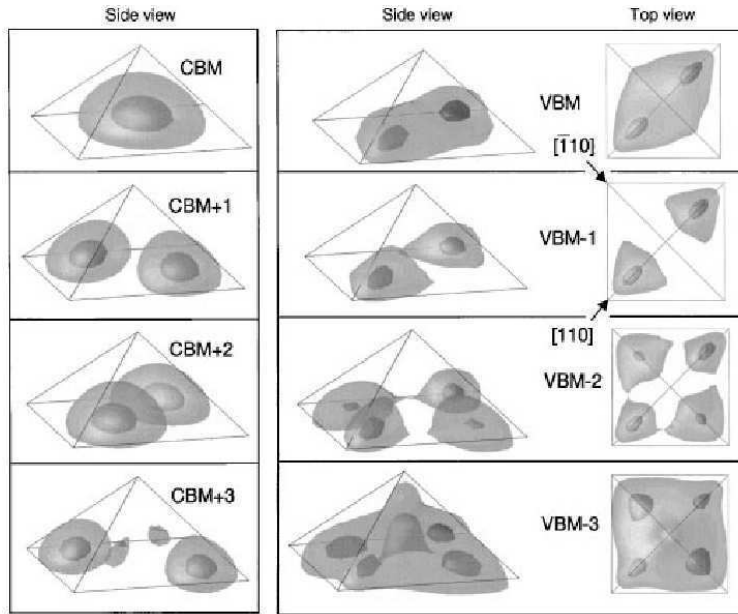


FIG. 1.10 – Isosurfaces de densité de charge de la bande de valence et la bande de conduction pour des boîtes quantiques pyramidales InAs/GaAs dont le côté de la base b est égale à 20 fois la hauteur a ($b = 20a$), d'après la référence [51]. La densité de charge est le carré de la fonction d'onde de l'électron pour la bande de conduction ou du trou pour la bande de valence. Pour la bande de conduction (colonne de gauche), la structure nodale des modes nous montre que l'état fondamental, noté ici CBM (Conduction Band Minimum) est de type s et les deux premiers états excités CBM+1 et CBM+2 sont de type p . Du point de vue de leurs structures nodales, les états de valence (colonne de droite) ne peuvent pas être aussi facilement classifiés en états s , p , etc... Cependant, pour l'état fondamental, il n'y a pas d'annulation de la fonction d'onde, c'est pourquoi cet état est plutôt de type s et le premier état excité est de type p , avec un plan nodal.

1.2.3 Transitions Optiques

La probabilité de transition interbande (recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence) peut être calculée dans le cadre de la théorie des perturbations, le taux de transition étant donné par la règle d'or de Fermi. En première approximation, la force de chacune de ces transitions est proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire électrique P entre les fonctions d'onde de l'électron et du trou qui lui correspondent :

$$P = \left| \langle \psi_e(\vec{r}) | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} | \psi_h(\vec{r}) \rangle \right|^2 \quad (1.34)$$

où $\vec{\epsilon} \cdot \vec{d}$ est le terme dipolaire électrique, $\vec{\epsilon}$ l'opérateur champ électrique et \vec{d} l'opérateur moment dipolaire de la transition.

Nous allons calculer le temps de vie radiatif d'une paire électron-trou dans nos boîtes quantiques en faisant l'hypothèse que nous sommes en régime de confinement fort, c'est à dire sans considérer la formation de l'exciton. Nous comparerons ensuite ce temps de vie calculé aux temps de vie mesurés expérimentalement. Dans le cas du régime de confinement fort, nous considérons donc l'électron et le trou séparément et les fonctions d'onde de l'électron et du trou $\psi_e(\vec{r})$ et $\psi_h(\vec{r})$ sont données par l'approximation de la fonction enveloppe.

Comme la fonction enveloppe varie beaucoup plus lentement que la partie périodique des fonctions de Bloch, l'élément de matrice P peut se factoriser sous la forme du produit de l'intégrale de recouvrement des fonctions de Bloch et de l'intégrale de recouvrement P_e des fonctions enveloppes ϕ_e et ϕ_h de l'électron et du trou :

$$P = |p_{cv}|^2 \left| \int \phi_e(\vec{r}) \phi_h(\vec{r}) d^3r \right|^2 = |p_{cv}|^2 \cdot P_e \quad (1.35)$$

où p_{vc} est l'élément de matrice dipolaire interbande dans le matériau massif. Cette première intégrale contient les règles de sélection provenant de la symétrie des bandes du matériau hôte et de la polarisation $\vec{\eta}$ de la lumière.

Le recouvrement P_e des fonctions enveloppe d'électron et de trou détermine les forces d'oscillateur des transitions par rapport à leurs valeurs $|p_{vc}|^2$ dans le massif. Plus ce recouvrement sera important, plus la force d'oscillateur sera grande, ce qui se traduira par un raccourcissement des durées de vie.

Remarque : Cette approche a l'intérêt de montrer clairement l'effet du confinement sur les forces d'oscillateur des transitions optiques.

La définition exacte de la force d'oscillateur f_η d'une transition optique de polarisation $\vec{\eta}$ est donnée par [52] :

$$f_\eta = \frac{2m_0\omega}{\hbar} |\langle f | \vec{\eta} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 = \frac{2}{m_0\hbar\omega} |\langle f | \vec{\eta} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \quad (1.36)$$

où m_0 est la masse de l'électron, ω la pulsation de la transition optique, i et f sont les états initiaux et finaux d'une transition donnée et \vec{r} et \vec{p} sont respectivement les opérateurs position et impulsion. Dans le cas du confinement fort, nous pouvons aussi mettre la force d'oscillateur sous la forme [53] :

$$f_\eta = \frac{\frac{2}{m_0} |\langle u_v(\vec{p}) | \vec{\eta} \cdot \vec{p} | u_v(\vec{p}) \rangle|^2 |\langle \Phi_e | \Phi_h \rangle|^2}{E} = \frac{E_p |\langle \Phi_e | \Phi_h \rangle|^2}{E} \quad (1.37)$$

où $E = \hbar\omega$ est l'énergie de la transition optique et $E_p = \frac{2}{3m_0} |\langle u_v | \vec{p} | u_c \rangle|^2$ [54, 55] est l'élément de matrice de Kane caractéristique de la transition optique dans le matériau massif. Dans le cas des matériaux II-VI, $E_p \approx 21$ eV [55].

A partir de l'équation 1.36, nous pouvons aussi écrire la force d'oscillateur en fonction du dipôle électrique $\vec{d} = e\vec{r}$:

$$f_\eta = \frac{2m_0\omega}{e^2\hbar} |\langle f | \vec{\eta} \cdot e\vec{r} | i \rangle|^2 = \frac{2m_0\omega d_x^2}{e^2\hbar} \quad (1.38)$$

où x est la direction de polarisation de la lumière et d_x est l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique suivant x .

Cette écriture va nous permettre de relier directement la force d'oscillateur au temps de vie dans nos boîtes quantiques. Effectivement, dans l'espace libre, le temps de vie dans une boîte quantique est donné par [53] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d_x^2 \omega^3 n}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \quad (1.39)$$

où n est l'indice de réfraction de CdSe. Nous trouvons en remplaçant d_x à l'aide de l'équation 1.38 :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{f_\eta e^2 \omega^2 n}{6\pi m_0 c^3 \epsilon_0} \quad (1.40)$$

En injectant dans cette équation l'expression de la force d'oscillateur de l'équation 1.37, nous trouvons :

$$\frac{1}{\tau} = E_p E |\langle \Phi_e | \Phi_h \rangle|^2 \frac{e^2 n}{6\pi \hbar^2 m_0 c^3 \epsilon_0} \quad (1.41)$$

Pour l'électron et le trou dans leur état fondamental s , nous avons $|\langle \Phi_e | \Phi_h \rangle|^2 \approx 1$. Nous trouvons alors $\tau \approx 400$ ps. Expérimentalement, nous mesurons dans nos boîtes quantiques un temps de vie de l'ordre de 300 ps (cf. chapitre 3). Ainsi, dans le cas de nos boîtes quantique, nous nous trouvons dans un régime de confinement proche du confinement fort car l'hypothèse du confinement fort dans laquelle nous n'avons pas considéré la formation de l'exciton nous permet de trouver le bon ordre de grandeur de temps de vie dans nos boîtes quantiques. Les temps de vie que nous mesurons sont cependant légèrement plus faibles que ceux que nous calculons du fait d'effets excitoniques qui augmentent le recouvrement entre l'électron et le trou et que nous n'avons pas pris en compte dans le calcul.

Remarques :

- Dans le chapitre 3, pour expliquer le comportement des temps de déclin dans nos boîtes en fonction de la température, nous serons amenés à considérer l'électron et le trou séparément. Le fait que nous trouvons le bon ordre de grandeur de temps de vie par le calcul justifie cette approche.
- Dans ce qui suit, même si nous ne pouvons pas considérer le confinement du centre de l'électron et du trou dans nos boîtes quantiques, nous désignerons quand même par "exciton" une paire électron-trou.

Exciton noir et exciton brillant

Revenons à la représentation excitonique d'une paire électron-trou dans une boîte quantique. L'état fondamental correspond à un exciton formé par un trou dans la bande de trous lourds ($J = 3/2$) et un électron dans la bande de conduction ($J = 1/2$). Si on ne tient pas compte de l'interaction électron-trou, nous avons deux états excitoniques dégénérés correspondant à des moments angulaires $|m| = 1$ ou $|m| = 2$. Seuls les excitons de moment angulaire $|m| = 1$ peuvent se coupler à la lumière et être étudiés en spectroscopie, du fait de la conservation du moment cinétique dans le processus d'émission. Ce seront les excitons brillants. Les autres sont les excitons noirs. Du fait de leur long temps de vie, les excitons noirs peuvent être convertis en excitons brillants par le processus de spin-flip. On peut cependant observer l'exciton noir par exemple en appliquant un champ magnétique [56, 57]. On brise ainsi la symétrie et le moment angulaire n'est plus un bon nombre quantique : les états noirs sont partiellement mélangés avec les états brillants.

1.2.4 Biexcitons et Multi-excitons dans les boîtes quantiques

La formation de multi-excitons dans des boîtes quantiques en régime de confinement faible est déterminée par les niveaux excitoniques discrets ainsi que par l'interaction de Coulomb entre les porteurs.

Le biexciton dans une boîte quantique

Un exemple bien connu de complexe multiexcitonique est le biexciton correspondant à la présence de deux excitons dans la boîte.

P.Hawrylak [58] exprime l'énergie de liaison du biexciton dans le cas d'un potentiel parabolique 2D. Il considère aussi la formation de multi-excitons. Il considère pour les

électrons et les trous un niveau fondamental (00)(niveau s) et deux niveaux excités (10) et (01) (niveaux p) (figure 1.11). Un biexciton correspond à la présence de deux électrons et de deux trous dans le niveau fondamental (00). L'énergie E_{2X}^0 du biexciton peut alors se mettre sous la forme :

$$E_{2X}^0 = 2E_X^0 - 2[\langle 00; 00 | V_{eh} | 00; 00 \rangle - \langle 00; 00 | V_{ee} | 00; 00 \rangle] \quad (1.42)$$

où E_X^0 est l'énergie de l'exciton, $\langle 00; 00 | V_{ee} | 00; 00 \rangle$ et $\langle 00; 00 | V_{eh} | 00; 00 \rangle$ sont les éléments de matrice des interactions coulombiennes électron-électron et électron-trou. $\Delta_{XX} = 2[\langle 00; 00 | V_{eh} | 00; 00 \rangle - \langle 00; 00 | V_{ee} | 00; 00 \rangle]$ est l'énergie de liaison, dont le signe va dépendre de l'importance de l'interaction électron-trou par rapport à l'interaction électron-électron.

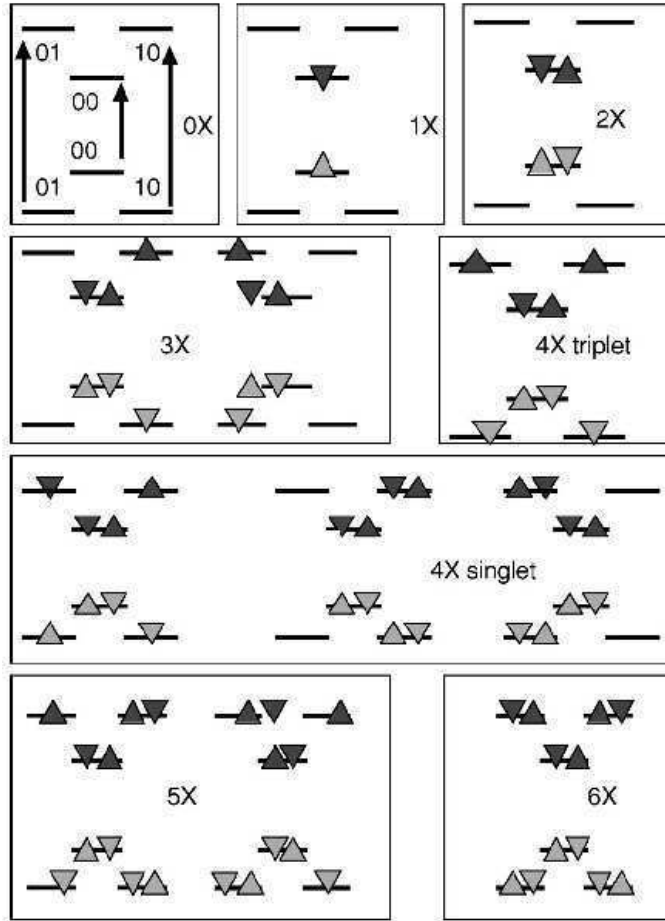


FIG. 1.11 – Configurations d'énergie minimale pour une boîte peuplée de zéro à six (d'après la référence [58])

L'étude des propriétés du biexciton, en particulier la détermination de son énergie de liaison Δ_{XX} , passe par des expériences de micro-photoluminescence dans des conditions de forte excitation où une grande densité d'excitons est produite. En regardant l'émission d'une boîte unique, on peut alors observer la recombinaison radiative d'un exciton à l'énergie E_X^0 et la recombinaison d'un biexciton en un exciton à l'énergie $E_X^0 - \Delta_{XX}$. Effectivement, la raie biexcitonique correspond à l'émission d'un photon pour passer d'un biexciton d'énergie $2E_X^0 - \Delta_{XX}$ à un exciton d'énergie E_X^0 . Nous étudierons au paragraphe 1.3.2 la séparation

entre la raie excitonique et biexcitonique que nous comparerons à l'élargissement dû aux phonons de la raie excitonique pour évaluer la possibilité de fonctionnement d'une source à photons uniques à haute température. La figure 1.12, issue de la référence [56] montre l'évolution d'un spectre de micro-photoluminescence d'une boîte unique CdTe en fonction de la puissance d'excitation.

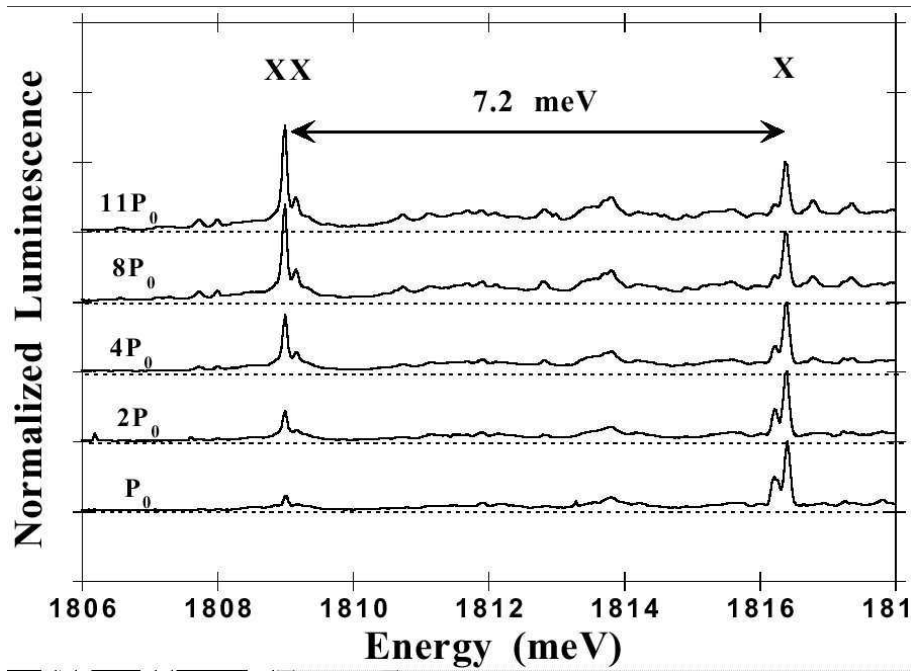


FIG. 1.12 – Micro-photoluminescence sur une boîte unique CdTe à différentes puissances d'excitation. La raie X correspond à la recombinaison de l'exciton et la raie XX correspond à la recombinaison du biexciton

Multi-excitons dans une boîte quantique

Nous allons maintenant nous intéresser aux interactions entre excitons lorsqu'une boîte quantique est occupée par plus de deux paires électron-trou. Dans des structures ayant au moins un degré de liberté dans une direction de l'espace, la formation de tels complexes n'est pas possible car la répulsion de Pauli sépare spatialement les excitons ayant la même configuration de spin. Par contre, dans une boîte quantique, le potentiel de confinement dans les trois dimensions permet une accumulation d'excitons.

Avec deux électrons et deux trous, le niveau fondamental est totalement occupé. Le niveau fondamental du complexe X_3 consiste en deux électrons et deux trous sur le niveau s et un électron et un trou sur le niveau p (figure 1.11), la paire supplémentaire électron-trou pouvant être dans l'un ou l'autre des états p . Il existe alors deux canaux de désexcitation radiative : il peut soit y avoir la recombinaison de la paire dans l'état p , ce qui correspondra à la transition $X_3 \rightarrow X_2$, soit recombinaison d'une paire dans l'états s : transition $X_3 \rightarrow X_2^*$. L'état final correspond à un biexciton dans un état excité. Dans le spectre d'une boîte quantique en fonction de la puissance, ces deux transitions apparaissent simultanément (figure 1.13). En augmentant encore la puissance d'excitation, des raies dues à la présence de 4 excitons dans la boîte apparaissent. On finit par voir apparaître toute une série de

raies dues à des transitions entre états p ("p shell") et une autre série de raies dues à des transitions entre états s ("s shell"). Les interactions électron-électron et électron-trou dans les états initiaux et finaux fixent les distances en énergie entre les raies ([58, 56, 59]).

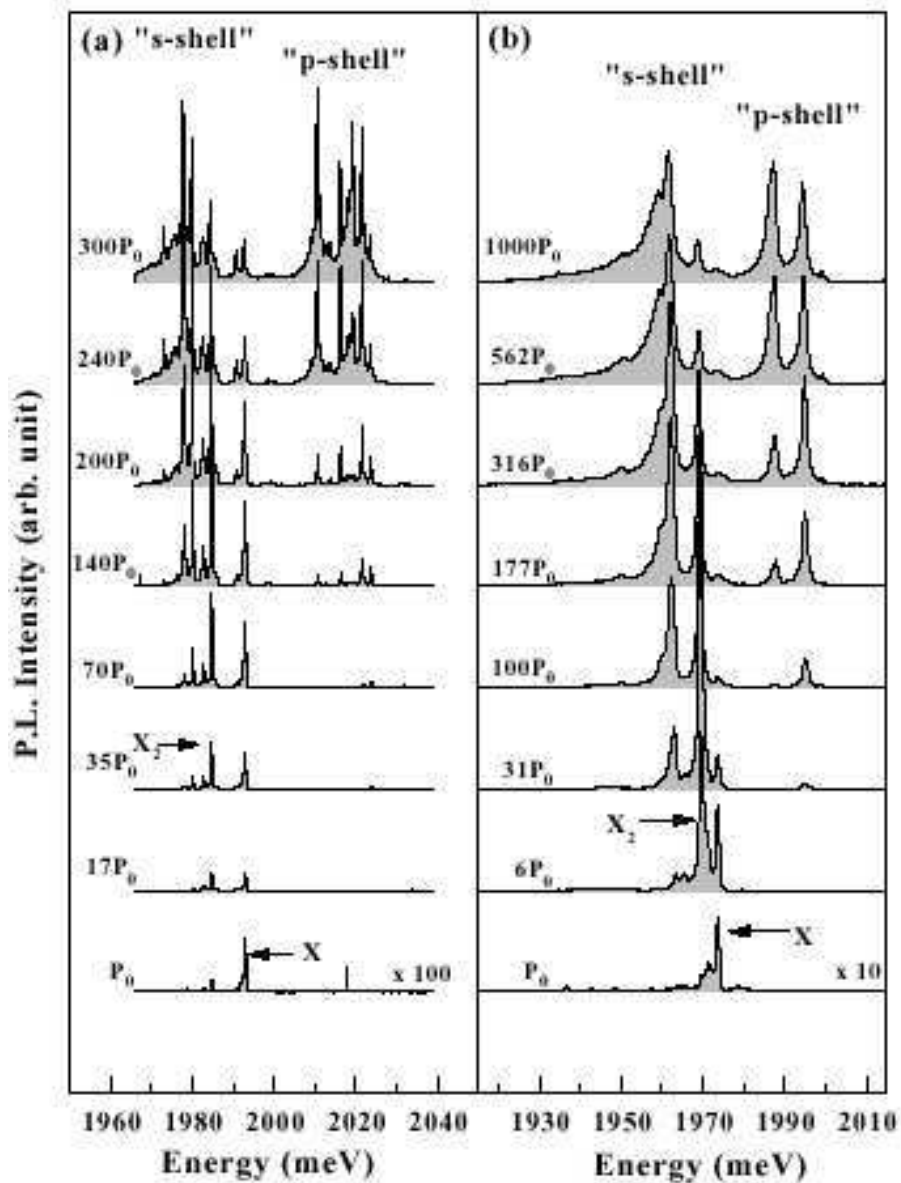


FIG. 1.13 – Micro-photoluminescence sur deux différentes boîte unique CdTe . Nous voyons apparaître, au fur et à mesure de l'augmentation de la puissance d'excitation, des raies d'émission correspondant à la présence de multi-excitons dans la boîte. On peut voir les contributions de la "s shell" et de la "p shell".

1.3 Boîtes quantiques CdSe/ZnSe pour l'émission de photons uniques

1.3.1 Principe d'une source à un photon

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de montrer brièvement l'intérêt des boîtes quantiques dans l'émission de photons uniques. Nous présentons ici le principe d'une source de photons uniques monomode, mais les détails de réalisation, ainsi que la théorie permettant de comprendre le contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques uniques dans des micro-piliers seront présentés dans le chapitre 4.

Une source de photons uniques efficace doit remplir deux fonctions. La première est d'émettre les photons un par un, une des difficultés étant d'isoler à l'état solide un seul émetteur. La seconde fonction consiste à préparer les photons dans un même état quantique et à les collecter efficacement. L'emploi de boîtes quantiques dans des microcavités permet de remplir ces deux conditions.

Nous avons vu au paragraphe 1.2.4 que les excitons dans une boîte quantique se répartissent sur des niveaux d'énergie discrets. Si plusieurs excitons sont présents dans une même boîte, ils vont chacun émettre un photon à une énergie différente en se recombinaison. C'est cette propriété qui est utilisée dans l'émission de photons uniques, l'idée étant de filtrer spectralement le dernier photon émis par une boîte quantique unique pour ne conserver que le dernier photon émis dans la cascade de recombinaisons radiatives de multi-excitons après une impulsion excitatrice [14].

Notre approche est de mettre en résonance l'émission excitonique d'une boîte quantique avec un mode optique de micro-pilier obtenu en gravant des plots dans une cavité 2D.

Le mode de cavité nous permet de réaliser le filtrage spectral. La géométrie micro-pillier nous permet d'isoler peu de boîtes et comme nous le verrons au chapitre 4, l'effet Purcell permet d'exalter l'émission spontanée dans un mode optique du micro-pillier. Nous obtenons ainsi une meilleure efficacité de collection des photons émis ainsi qu'un contrôle de la directionnalité.

La faisabilité des sources de photons uniques monomodes a été démontrée à basse température en utilisant des semi-conducteurs III-V [15, 16, 13, 14, 17, 18, 19, 20]. Cependant, pour ce type de boîtes, l'élargissement de la largeur à mi-hauteur des raies excitoniques avec la température est un facteur limitant dans la réalisation d'une source à photons uniques. Dans le paragraphe suivant, nous nous proposons d'examiner les propriétés d'émission des boîtes quantiques au vu de cette application. Nous verrons ainsi l'intérêt d'utiliser des boîtes CdSe/ZnSe.

1.3.2 Largeur de raie excitonique et écart X-XX

Pour un atome isolé, la largeur de raie de photoluminescence est limitée par sa durée de vie radiative. Une boîte quantique n'est pas un système isolé, mais un système électronique fortement couplé à son environnement. L'environnement électrostatique et la température sont les deux causes d'élargissement des raies d'émission d'une boîte quantique unique.

Plusieurs expériences montrent l'importance de l'environnement électrostatique des boîtes quantiques. A 4K et sous faible excitation, la largeur des raies d'émission des boîtes est faible ($\approx 200\mu eV$ pour les boîtes InAs et pour les boîtes II-VI pour une excitation non résonnante)[60, 61, 62, 63]. C.Kammerer et al. arrivent à mesurer la largeur intrinsèque à

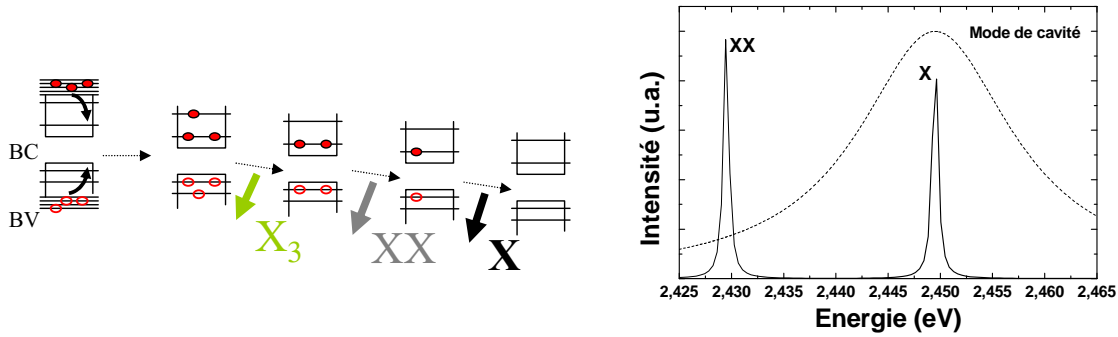


FIG. 1.14 – Principe de fonctionnement d'une source de photons uniques monomode : le dernier photon émis correspondant à la recombinaison de l'exciton lors d'une cascade de désexcitation radiative dans une boîte quantique est filtré spectralement par le mode de cavité.

10K de la raie excitonique d'une boîte InAs en l'excitant de manière résonnante [64]. Ils trouvent une valeur d'environ $10\mu\text{eV}$ par une méthode interférométrique. L'élargissement en excitation non résonnante est lié aux fluctuations de l'environnement électrostatique de la boîte quantique. On voit aussi l'influence de l'environnement électrostatique en étudiant la largeur d'une raie excitonique en fonction de la puissance d'excitation. Seufert et al. [65] rapportent des décalages spectraux jusqu'à 3.5 meV à forte densité d'excitation dans des boîtes CdSe, attribués à l'effet Stark provenant des fluctuations locales du champ électrique. De même, L.Besombes et al. [66] montrent des variations des énergies des raies d'émission d'une boîte CdTe au cours du temps. Ces variations sont attribuées à des fluctuations du champ électrique autour de la boîte. Les fluctuations synchrones des raies leur permettent d'identifier l'exciton, le biexciton et l'exciton chargé. Ces phénomènes dus aux fluctuations de l'environnement électromagnétique de la boîte ont des conséquences sur l'emploi des boîtes quantiques pour la réalisation de sources de photons uniques. En effet, comme nous le verrons au chapitre 4, la largeur de l'émetteur doit être inférieure à celle du mode de cavité.

Cependant, le couplage aux phonons et l'élargissement des raies d'émission avec la température est le facteur le plus limitant dans le fonctionnement d'une source de photons uniques. C'est pourquoi le fonctionnement des sources de photons uniques utilisant des boîtes quantiques III-V est limité à basse température. Effectivement, dans des boîtes quantiques III-V, l'écart énergétique entre l'émission de l'exciton et du biexciton est au plus de 4 meV [9, 67, 68]. Il faut que les raies excitoniques X et biexcitoniques XX soient spectralement séparées pour garantir l'émission d'un et d'un seul photon par impulsion. I.Favero et al. [61] étudient l'élargissement de la raie de luminescence d'une boîte quantique InAs avec la température. Ils montrent que les ailes phonons deviennent dominantes dans la raie d'émission de la boîte au dessus de 70K. Ils ajustent leurs données sur la largeur à mi-hauteur de la raie zéro phonon en fonction de la température ($\Gamma(T)$) par l'équation : $\Gamma(T) = \Gamma_0 + a.T + b.exp(-\Delta E/kT)$ avec $\Gamma_0 = 390 \pm 50\mu\text{eV}$, $a = 3.5 \pm 1.5\mu\text{eV/K}$, $a = 50 \pm 5\text{meV}$ et $\Delta E = 30 \pm 5\text{meV}$. Cette équation nous donne déjà une largeur à mi-hauteur de la raie zéro phonon de 2.3 meV à 100K, largeur à laquelle il faut ajouter l'élargissement dû aux ailes phonons. Nous voyons donc que pour les boîtes InAs/GaAs, le filtrage spectral exciton biexciton devient impossible à partir de températures de l'ordre de 100K.

Peter et al. [60] ont aussi observé les ailes de phonons asymétriques pour l'émission de l'exciton et du biexciton dans des boîtes quantiques GaAs à formées par des fluctuations d'épaisseur de puits quantiques GaAs. Ils montrent que l'élargissement dû aux ailes phonons est plus important pour le biexciton. Ils mesurent des largeurs de raies excitoniques et biexcitoniques de l'ordre de 1.5 meV à 35K dans ce type de boîtes. Matsuda et al. [69] ont aussi étudié l'élargissement spectral de boîtes individuelles $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ dans un régime haute température en utilisant une technique de champ proche. Ils trouvent qu'à 96K, la largeur à mi-hauteur de ces boîtes est déjà de 4.3meV en régime de faible excitation, rendant la séparation X-XX impossible.

Dans les boîtes II-VI, la séparation spectrale X-XX est plus importante. Avant le début de ce travail de thèse, l'équipe travaillait principalement sur des boîtes quantiques de CdTe dans ZnTe et beaucoup d'études optiques fines ont été menées sur ce type de boîtes. L.Besombes et al. [66] mesurent un écart en énergie entre X et XX de 13,1 meV. L.Besombes et al. [62] ont aussi étudié le couplage aux phonons dans les boîtes CdTe. A 5K, la largeur à mi hauteur de la raie excitonique est de l'ordre de $200 \mu eV$ et cette largeur croît linéairement à raison de $1.5 \mu eV/K$ jusqu'à 30K. Ensuite l'élargissement devient exponentiel et ils mesurent une largeur de 1.4 meV à 70K. S.Moehl et al. [63] montrent que le couplage aux phonons peut être réduit grâce à un confinement plus important dans les boîtes quantiques CdTe en mettant du magnésium dans les barrières. Ils trouvent à 70K une largeur à mi-hauteur de $700 \mu eV$, largement inférieure à l'écart X-XX. Cependant, ce qui va limiter les possibilités de fonctionnement d'une source de photons uniques pour ce type de boîtes sera la faible tenue en température des effets excitoniques, qui ne subsistent pas au-delà de 70K. Effectivement, du fait du décalage de bandes de CdTe par rapport à ZnTe, les excitons ne peuvent rester confinés à haute température dans les boîtes de CdTe : la bande de valence de CdTe est trop proche de celle de ZnTe, la majorité du décalage de bande (90%) se trouvant en bande de conduction. [70, 71, 72].

Nous nous sommes intéressés au système ZnSe/CdSe qui présente deux avantages majeurs : pour ce système, le décalage de bande a lieu pour 1/3 au niveau de la bande de valence et pour 2/3 au niveau de la bande de conduction et l'énergie de liaison de l'exciton est plus grande dans CdSe que dans CdTe. Ceci nous permet d'espérer une meilleure tenue en température des effets excitoniques dans les boîtes de CdSe [73, 74]. Nous verrons au chapitre 3, que nous avons effectivement réussi à faire croître des boîtes quantiques pour lesquelles les excitons restent confinés jusqu'à 200K. Pour de telles boîtes, la luminescence est encore observable à température ambiante.

Par ailleurs, la séparation X-XX dans les boîtes CdSe est d'environ 20 meV [75, 76, 77, 78]. Kim et al. ont mesuré à 10 K une largeur typique de raie excitonique dans CdSe de $200 \mu eV$ [79, 80]. Ils ont aussi mesuré une largeur de raie de $900 \mu eV$ à 60K [80]. F.Gindele et al. [76] étudient le couplage aux phonons dans des boîtes CdSe et mesurent sur des raies excitoniques et biexcitoniques des largeurs à mi hauteur de 15 meV à 180K. On peut donc espérer pouvoir filtrer l'émission de l'exciton suite à une cascade radiative à des températures proches de l'ambiante. S.Sebald et al. [24] ont d'ailleurs montré la possibilité d'émettre des photons uniques jusqu'à 200K par des expériences de corrélation de photons.

En plus de l'élargissement des raies, le couplage aux phonons est responsable de phénomènes de décohérence pour l'émission par recombinaison d'excitons confinés dans les boîtes. Pour l'émission de photons indiscernables, il est important de s'affranchir des phénomènes de décohérence et le temps de vie plus court des excitons dans les boîtes II-VI ($\approx 300ps$) par rapport aux boîtes III-V ($\approx 1ns$) est un avantage pour l'émission de photons indiscernables.

Fissikowski et al. [25, 81] ont effectivement montré que le couplage aux phonons peut être négligé pendant le temps de vie de l'exciton ($\approx 300ps$) dans une boîte CdSe. Nous verrons au chapitre 4 que, grâce à l'effet Purcell pour une boîte quantique couplée à une cavité, ce temps de vie peut atteindre 75 ps.

Chapitre 2

Croissance de boîtes quantiques CdSe/ZnSe

Nous présentons dans ce chapitre nos travaux sur l'élaboration de boîtes quantiques CdSe/ZnSe. La croissance de séléniures étant une activité nouvelle au laboratoire au début de cette thèse, nous avons dû mettre au point la préparation des substrats GaAs, la croissance des barrières de ZnSe, la formation d'îlots de CdSe à partir d'une couche contrainte de CdSe sur ZnSe et l'encapsulation de ces îlots dans une seconde barrière ZnSe pour former les boîtes quantiques. Nous avons en particulier mis au point une nouvelle méthode utilisant du sélénium amorphe permettant de faire transiter une couche CdSe. Nous allons entrer dans le détail de chaque étape de croissance et nous présenterons aussi dans ce chapitre les propriétés structurales des hétérostructures élaborées. Les propriétés optiques seront détaillées au chapitre suivant.

Nous commencerons par présenter l'étude de la reprise de croissance de ZnSe sur GaAs, la bonne maîtrise de cette étape étant primordiale pour obtenir une bonne qualité structurale dans nos échantillons. Nous nous intéresserons ensuite à la formation d'îlots CdSe sur une couche tampon ZnSe. Nous présenterons en particulier nos études de mesure de l'épaisseur critique de CdSe sur ZnSe en fonction de la température et nous présenterons une méthode originale, avec utilisation de sélénium amorphe, que nous avons développée pour qu'une couche contrainte de CdSe se réorganise sous forme d'îlots. Nous verrons enfin l'influence de l'encapsulation de ces îlots CdSe par une seconde barrière de ZnSe sur la forme et sur la composition des boîtes quantiques ainsi formées.

Les croissances de semiconducteurs II-VI ont été réalisées par épitaxie par jets moléculaires dans un bâti Riber 32P équipé de cellules à effusion de zinc, de cadmium et de sélénium. Le laboratoire s'est aussi doté au cours de cette thèse d'un bâti de croissance III-V relié par des modules sous ultra-vide au bâti de croissance II-VI. Il s'agit d'un bâti Méca2000 équipé de cellules à effusion de gallium, d'arsenic et d'aluminium. Au cours des croissances, nous disposions aussi du RHEED (Reflective High Energy Electron Diffraction) comme outil d'analyse structural in-situ. Cette méthode utilise la diffraction rasante d'électrons haute énergie en incidence rasante. Non destructive, elle permet de suivre en temps réel la croissance de la couche épitaxiée et de caractériser l'état de surface (planéité, cristallinité, structure). Les principes de l'épitaxie par jets moléculaires et la technique de caractérisation RHEED sont bien décrits dans la référence [82]. On pourra se référer aussi à la présentation pédagogique de la thèse Jean-Michel Hartmann [83]. Nous présenterons

aussi dans ce chapitre des caractérisations structurales réalisées en diffraction X haute résolution (HRXRD), en microscopie à force atomique (AFM) et en microscopie électronique à transmission (TEM).

2.1 Croissance de ZnSe sur GaAs

La croissance de ZnSe s'effectue sur des substrats GaAs (001). GaAs est un substrat intéressant, du fait de son faible coût et de la proximité de paramètre de maille entre GaAs (5.6537 Å) et ZnSe (5.6689 Å). Comme nous le verrons dans la description de la réalisation de nos micro-piliers, le fait d'utiliser un substrat III-V présente aussi l'intérêt de pouvoir retirer facilement le substrat par attaque chimique sélective.

Le problème de la croissance de ZnSe sur GaAs est la mise en contact d'un matériau dont le caractère ionique est plus élevé que le substrat du fait de l'utilisation d'éléments appartenant à des colonnes différentes du tableau périodique. De nombreuses études ont été réalisées sur la nucléation de ZnSe sur GaAs ainsi que sur la préparation du substrat de GaAs avant croissance. La première étape consiste à retirer la couche d'oxyde qui recouvre les substrats commerciaux "*epi-ready*". Les meilleurs résultats sont ensuite obtenus en commençant la croissance sur des couche tampons homoépitaxiales de GaAs élaborées après le retrait de l'oxyde.

Cependant, pendant les deux premières années de cette thèse nous n'avions pas la possibilité de faire croître de tampon GaAs. Nous verrons que nous avons quand même pu réaliser des interfaces suffisamment bonnes et que nous avons pu suffisamment bien maîtriser nos conditions de croissance pour réussir à observer de l'effet Purcell avec des boîtes réalisées dans ces conditions de croissance.

Le laboratoire s'est ensuite doté d'un bâti de croissance III-V. Nous comparerons donc tout au long de ce chapitre les propriétés des échantillons obtenus sans croissance d'un tampon GaAs et avec la croissance d'un tampon GaAs.

2.1.1 Croissance sans utilisation d'un bâti III-V

Désoxydation du substrat

Tant que nous n'avions pas la possibilité de faire croître de tampon GaAs, nous avons désoxydé les substrats GaAs, sans flux d'arsenic pour stabiliser la surface. Comme préconisé dans la littérature, nous avons commencé par essayer d'attaquer la couche d'oxyde chimiquement avec des solutions $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ ou $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$ [84, 85] avant d'introduire les substrats dans le bâti, l'oxyde restant étant alors sublimé sous vide à des températures de l'ordre de 600°C. Il s'est avéré que ces méthodes étaient peu reproductibles. Nous avons développé une autre méthode qui consiste à sublimer l'oxyde en faisant plusieurs "*flashes*" de température à 580°C [86], sans faire aucune préparation chimique au préalable. L'idée dans cette méthode est de retirer l'oxyde qui commence à se sublimer vers 580°C, sans dégrader le GaAs qui n'est pas stable sous vide à cette température.

L'évolution de la température du substrat au cours de la désoxydation est représentée sur la figure 2.1. Le substrat est chauffé le plus vite possible à 580°C. Dès que la température est atteinte, on coupe le chauffage, pour laisser la température chuter à 400°C. On attend ensuite environ 15 minutes à 400°C pour que la surface se réorganise avant de recommencer l'opération. On effectue ce cycle entre 3 et 10 fois, selon la quantité d'oxyde sur le substrat, jusqu'à obtenir un diagramme de RHEED intense, quasi 2D, et présentant une

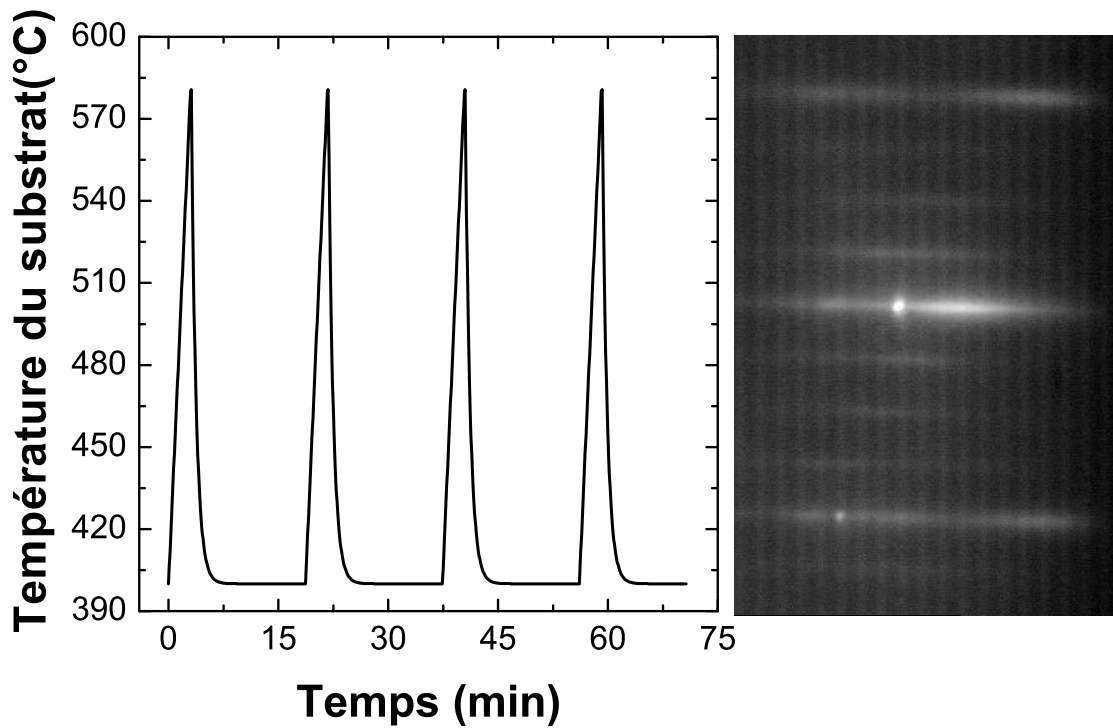


FIG. 2.1 – Flashes de température pour désoxyder le substrat. L'image RHEED de droite montre la reconstruction (4x1) obtenue à la fin de la désoxydation

reconstruction (4x1) caractéristique d'une surface GaAs (001) terminée gallium [87](figure 2.1).

Début de la croissance de ZnSe sur GaAs

Il est très important de bien maîtriser l'étape de reprise de croissance de ZnSe sur GaAs. Elle est déterminante pour pouvoir faire croître une couche de ZnSe avec une faible densité de défauts et de dislocations.

Qiu et al. [88] ont montré que lorsqu'une surface de GaAs est exposée à du sélénium avant la croissance de ZnSe, une couche de Ga_2Se_3 de quelques monocouches se forme à l'interface entre le GaAs et le ZnSe. Ainsi, Kuo et al. [89] montrent qu'on peut réduire considérablement les fautes d'empilement dans une couche de ZnSe en chauffant une surface GaAs riche arsenic pour éliminer l'excès d'arsenic et en exposant la surface au zinc avant le début de la croissance. De même, Guha et al. [87] ainsi que Gaines et al. [90] préconisent une exposition au zinc pour réduire la densité de fautes d'empilement. Guha et al. montrent en particulier que pour des surfaces de GaAs exposées d'abord au sélénium, un mode de croissance tri-dimensionnel (3D) est observé, du fait de la formation de cristaux de Ga_2Se_3 à l'interface entre GaAs et ZnSe.

Nous avons donc choisi d'exposer nos surfaces au zinc avant le début de croissance. Notons quand même que récemment, Colli et al. [91, 92] ont montré, pour des températures de croissance similaires aux nôtres, la possibilité d'obtenir des couches de ZnSe de bonne qualité en faisant croître un tampon de 2nm de ZnSe dans des conditions très riches de sélénium (le rapport des flux Zn/Se étant de 0.1) et une préexposition avant croissance au

sélénium.

Par ailleurs, Song et al. [93] démontrent que la qualité du ZnSe peut encore être améliorée en commençant par faire pousser une faible épaisseur de ZnSe à basse température. De même, Arai et al. [94] montrent par des mesures d'AFM que la rugosité des surfaces ZnSe est réduite par une phase de croissance initiale à basse température. Ils protègent aussi leurs surfaces de GaAs du sélénium par une exposition au zinc. Ainsi, nous avons choisi de commencer nos croissances à basse température et nous avons aussi utilisé une préexposition au zinc avant le début de croissance.

Pour contrôler le flux des éléments qui arrivent sur notre surface, nous disposons d'une jauge de pression, appelée jauge de flux. Nous pouvons placer cette jauge dans le flux issu des cellules et nous l'utilisons donc pour mesurer la valeur de la pression dans le flux des différents éléments. Nous pouvons montrer que cette pression est proportionnelle au flux et à la racine carré de la masse de l'élément considéré. Par abus de langage, nous donnerons par la suite les valeurs de flux mesurés à la jauge de pression en torr. Pour toutes nos croissances, nous avons utilisé des conditions de croissance riche sélénium ([95, 93, 85]), avec un flux de zinc de l'ordre de 3.10^{-7} torr et un flux de sélénium de 1.10^{-6} torr. Le zinc est donc l'élément minoritaire qui limite la vitesse de croissance en mode MBE classique. Ce rapport de flux est celui couramment utilisé, permettant d'avoir de bonnes conditions de croissance.

Nos conditions de croissance optimisées consistent à refroidir le substrat à 220°C après la désoxydation du GaAs. En cours du refroidissement, nous ouvrons le cache de zinc à 300°C . Nous lançons la croissance en ouvrant le cache de sélénium quand la température du substrat atteint 220°C , pendant 20 secondes, tout en chauffant l'échantillon le plus rapidement possible à 280°C , température standard de croissance du ZnSe. Cette procédure nous permet d'éviter la formation de Ga_2Se_3 en protégeant la surface par un flux de zinc et de faire croître les toutes premières monocouches à basse température.

Après ces 20 secondes de croissance, on ferme le cache de zinc et la surface reste sous flux de sélénium le temps que la température de l'échantillon se stabilise à 280°C . Le reste de la croissance du ZnSe s'effectue à 280°C . Cette phase de croissance à basse température est très courte car, pour de trop long temps de croissance à basse température, le diagramme de diffraction RHEED devient diffus.

Reprises de croissance de ZnSe

Dans le cas où nous n'utilisons pas de bâti III-V pour faire une reprise de croissance de GaAs, il a été particulièrement important d'optimiser la croissance de ZnSe, en particulier pour lisser en cours de croissance la surface que nous obtenions après la désoxydation du substrat GaAs.

Gaines et al. [90], en plus de montrer l'importance d'une pré-exposition au zinc, préconisent d'utiliser la MEE (Migration Enhanced Epitaxy) comme mode de croissance. Ce mode de croissance consiste à exposer la surface alternativement à du zinc et du sélénium. Ce mode de croissance est aussi appelé ALE (atomic layer epitaxy), car il permet d'effectuer la croissance dans des conditions auto-régulées, chaque cycle correspondant à la croissance d'une fraction de monocouche de ZnSe [96, 29].

Il a aussi été montré l'importance de lisser la surface par des recuits sous sélénium pour pouvoir observer des oscillations de RHEED [97]. Ces étapes de lissage sont très importantes pour obtenir une bonne qualité cristalline. Les faibles longueurs de diffusion ($< 40\text{\AA}$ [97])

du zinc et du sélénium à la température de croissance ainsi que la lenteur de la diffusion des atomes peuvent expliquer l'importance des arrêts de croissance sous sélénium pour laisser le temps à la surface de se réorganiser et peuvent aussi expliquer les difficultés que nous avons eues à observer des oscillations de RHEED : en MBE classique, quand les deux éléments sont simultanément envoyés sur la surface, une mobilité réduite des atomes incorporés peut induire une rugosité du front de croissance.

Nous avons élaboré plusieurs séries d'échantillons, en utilisant différents modes de croissance. Nous verrons que les meilleures qualités structurales et optiques ont été observées pour des échantillons dont la majeure partie des barrières ZnSe ont été effectuées en mode ALE et ayant subi un maximum d'arrêts sous sélénium pour lisser la surface.

Caractérisations RHEED

Le RHEED est un outil de caractérisation in-situ nous permettant de contrôler l'état de surface de l'échantillon en cours de croissance. Nous avons déjà vu qu'il permettait de contrôler la désoxydation de la surface GaAs, une reconstruction (4×1) apparaissant en fin de désoxydation. Après la croissance de seulement quelques monocouches de ZnSe, la reconstruction (2×1) typique d'une surface terminée sélénium apparaît [98, 99]. En ALE, pendant l'exposition au zinc et la période sous vide qui suit, nous voyons la reconstruction $c(2 \times 2)$, typique d'une surface terminée zinc [98](Figure 2.2).

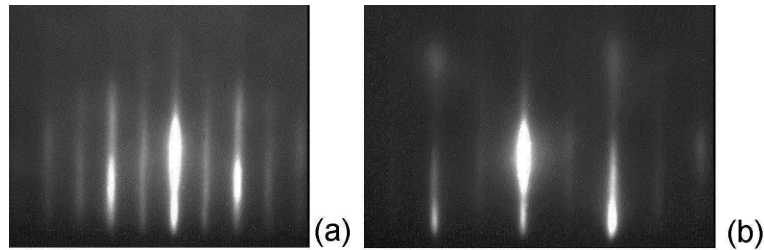


FIG. 2.2 – Reconstructions typiques d'une surface de ZnSe à 280°C : (a) (2×1) sous sélénium, observée suivant l'azimut $[110]$ et (b) $c(2 \times 2)$ sous zinc observée suivant l'azimut $[010]$.

Le RHEED, lorsqu'on se trouve dans des conditions de croissance par nucléation nous donne la vitesse de croissance ($[100, 101]$). Bien que nous réussissions à obtenir un diagramme de RHEED bien 2D pendant la croissance de ZnSe, il a été très difficile d'observer des oscillations RHEED pendant nos croissances quand nous n'utilisons pas de tampon GaAs. Les oscillations en début de croissance de ZnSe sur GaAs n'ont quasiment jamais été observées. La figure 2.3 montre les plus belles oscillations RHEED que nous avons obtenues dans de telles conditions de croissance. Il s'agit de 5 reprises d'épitaxie de ZnSe sur ZnSe après des lissages sous sélénium de l'ordre de 15 minutes.

Les caractérisations AFM nous montreront que ceci était certainement dû à une trop grande rugosité de nos surfaces de départ. Dans ces conditions, les vitesses de croissance n'étaient calibrées qu'approximativement. Ainsi, pour l'élaboration de cavités, nous avons dû ajuster l'épaisseur de la couche de ZnSe, après l'avoir mesurée ex-situ par rayons-X et en réintroduisant l'échantillon dans le bâti, pour que la longueur d'onde de résonance de la cavité soit bien accordée avec l'émission des boîtes quantiques.

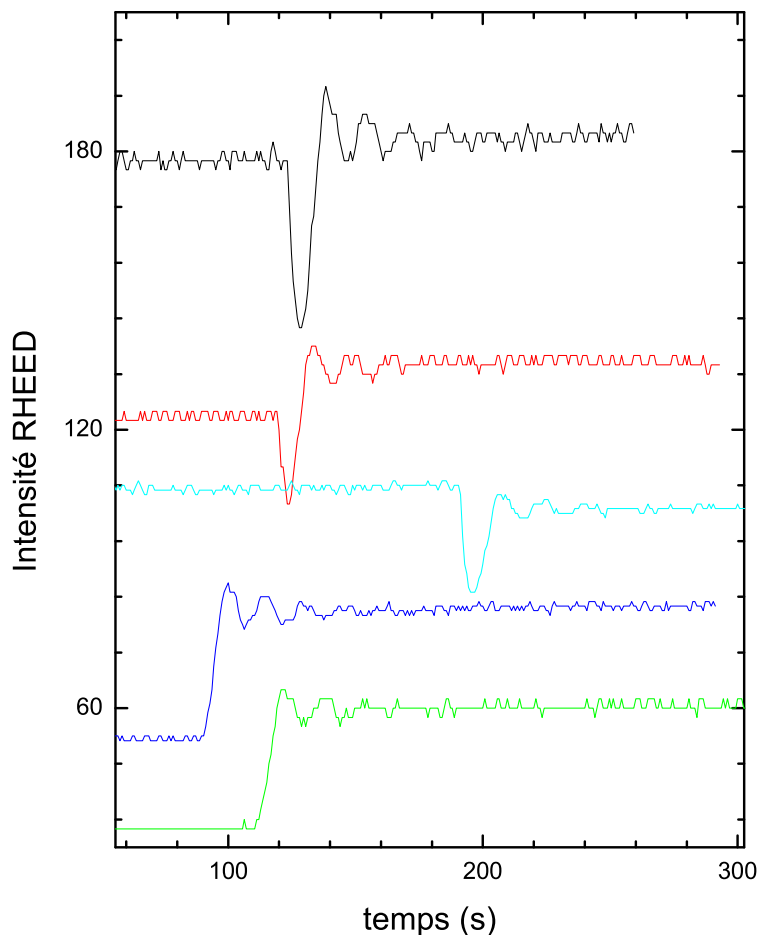


FIG. 2.3 – Oscillations de RHEED de ZnSe sur ZnSe pour un échantillon sans croissance de tampon de GaAs avant la croissance de ZnSe.

Croissance ALE

Pour obtenir des échantillons de bonne qualité cristalline, nous devons faire croître la majorité de la barrière en mode ALE (Atomic Layer Epitaxy). Ce mode de croissance permet une autorégulation de la vitesse de croissance. Dans ce mode de croissance, la surface est exposée alternativement à chaque élément séparément. Ceci est possible dans le cas des matériaux II-VI, car les surfaces sont stables pendant une exposition au matériau II seul, ainsi que pendant une exposition au matériau VI seul. Ce mode de croissance ne serait pas envisageable pour la croissance de GaAs par exemple, une surface de GaAs étant endommagée par une exposition au gallium aux températures de croissance habituelles, le gallium formant des gouttes. Ce mode de croissance est bien décrit dans la référence [102]. Un cycle ALE englobe quatre phases : une exposition de la surface au sélénium, un temps mort sous vide, une exposition au zinc, un autre temps mort sous vide. Pour nos croissances, les durées de chaque phase du cycle étaient typiquement de 10 secondes. Selon la température de croissance et les durées choisies pour les différentes étapes, le nombre de monocouches déposées par cycle varie typiquement de 0.1 à 1 monocouche [90, 103]. Ce mode de croissance est aussi appelé MEE (Migration Enhanced Epitaxy) par certains

auteurs (comme Gaines et al. par exemple [90]) mais cette dénomination réfère au même mode de croissance que l'ALE. Nous utiliserons le terme MEE quand nous nous référerons au travail d'auteurs qui utilisent cette dénomination.

Gaines et al. [96] montrent que pour une température de croissance de 280°C, la croissance s'effectue autour de 0.5 monocouches par cycle (MC/cycle), cette quantité de ZnSe déposée par cycle pouvant légèrement varier autour de cette valeur, suivant les délais choisis entre deux expositions et les temps de chaque exposition. Pour calculer le taux de croissance par cycle en mode ALE (en MC/cycle), les auteurs étudient la variation de l'intensité de la tache spéculaire en cours de croissance. Pour des températures de l'ordre de 220°C, ils trouvent des taux de croissance supérieurs à 0.5 MC/cycle, alors que pour des températures de croissance de 320°C, le taux de croissance est d'environ 0.4 MC/cycle. Garcia et al. [99] expliquent que la reconstruction (2x1) sous sélénium correspond à un taux de couverture $\Theta(Se)=1$ et la reconstruction c(2x2) sous zinc correspond à un taux de couverture $\Theta(Zn)=0.5$. Ils en déduisent que d'après les reconstructions observées en cours de croissance ALE, le taux de croissance auto-régulé devrait être de 0.5MC/cycle.

A haute température ($>320^\circ\text{C}$), les taux de croissance plus faibles observés par Gaines et al. peuvent être expliqués par la désorption d'atomes de sélénium pendant les temps morts. Garcia et al. [99] ont aussi montré que la reconstruction (2x1) sous sélénium pouvait aussi être obtenue avec un taux de couverture $\Theta(Se)=3/2$, dans la limite très riche sélénium, ce qui expliquerait des croissances en mode ALE avec une régulation supérieure à 0.5 MC/cycle à basse température.

En travaillant à une température modérée de 280°C, et en utilisant des temps d'exposition et des temps morts relativement longs (10 s), nous pouvons espérer obtenir une régulation à 0.5 MC/cycle. Effectivement, un équilibre est ainsi atteint à chaque étape : la surface est saturée pendant les phases d'exposition et les éventuels atomes excédentaires ont ainsi le temps d'être désorbés. Il est important que le taux de couverture $\Theta(Se)$ du sélénium se stabilise à 1. Nous avons travaillé avec un flux élevé de sélénium. Un temps d'exposition long nous assure de totalement saturer la surface. Dans le cas où, pendant l'exposition, le taux de couverture $\Theta(Se)$ du sélénium se stabiliserait à 3/2, un long arrêt sous vide après l'exposition au sélénium peut permettre à la surface de se stabiliser avec un taux de couverture $\Theta(Se)=1$. A 280°C nous avons observé que la reconstruction (2x1) pendant le temps mort sous vide après l'exposition au sélénium persistait, ce qui tend à montrer que la surface reste saturée.

Grâce à des recuits sous sélénium, nous pouvons obtenir une surface suffisamment plane pour observer des variations d'intensité de la tâche spéculaire en cours de croissance ALE. La figure 2.4 présente la variation de l'intensité de la tache spéculaire à 280°C pour l'azimut (010), qui correspond à une direction permettant d'observer la reconstruction c(2x2) sous zinc. Un cycle ALE correspond ici à une exposition de 10 secondes au sélénium, 15 secondes sous vide, 10 secondes sous zinc et 5 secondes sous vide. Pour cet azimut, l'intensité maximale dans un cycle correspond à une exposition au sélénium. Nous voyons que dans le temps mort qui suit, l'intensité diminue, ce qui pourrait correspondre à une désorption des atomes excédentaires de sélénium. L'intensité chute abruptement à l'ouverture du cache de zinc et ne varie pas significativement pendant la dernière période sous vide du cycle.

Nous observons aussi que l'intensité de la tache spéculaire présente dans ces conditions une périodicité correspondant à 2 cycles ALE. B.Daudin et al. [104] ont présenté un modèle basé sur les reconstructions de surface expliquant une auto-régulation de la croissance de ZnTe en mode ALE à 0.5 MC/cycle. J.M.Hartmann et al. [103] utilisent ce modèle pour

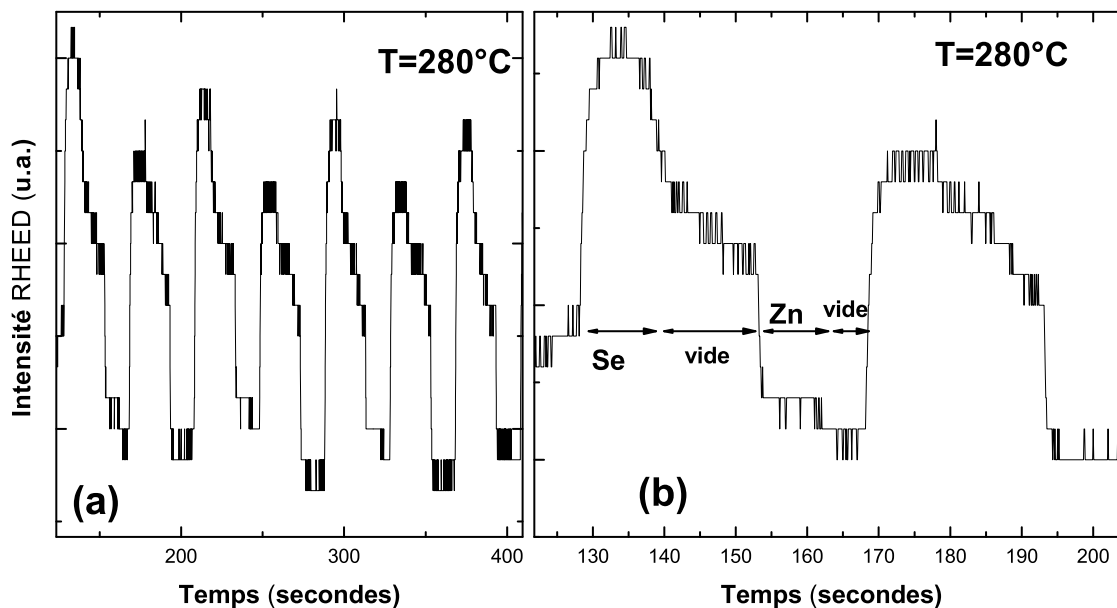


FIG. 2.4 – (a) Variation de l'intensité de la tache spéculaire sur l'azimut $[100]$ pendant une croissance en mode ALE à 280°C . (b) Agrandissement des deux premiers cycles : un cycle correspond ici à une exposition de 10s au sélénium, 15s sous vide, 10s sous zinc et 5s sous vide. La périodicité correspond à 2 cycles ALE, ce qui tend à montrer que notre croissance dans ces conditions est bien régulée à 0.5 MC/cycle .

expliquer cette périodicité de 2 cycles ALE dans le cas de la croissance de CdTe, qui présente les mêmes reconstructions que ZnSe quand la surface est exposée à l'élément II ou l'élément VI. Ainsi, cette périodicité montre que la croissance est bien régulée à 0.5 monocouches par cycle. ([96, 103]).

Des caractérisations par microscopie électronique par transmission (TEM) nous confirment que nos croissances en mode ALE à 280°C s'effectuent avec une autorégulation à 0.5 MC/cycle . La figure 2.5 présente une image TEM obtenue sur un échantillon contenant un plan de boîtes CdSe entre deux barrières ZnSe. L'échantillon a été préparé en section transverse et a été observé en microscopie conventionnelle. La figure 2.5 montre une image en mode "dark-field" obtenue en sélectionnant la réflexion 002. A partir de l'axe de zone $[1-10]$, l'échantillon a été tilté autour de la direction $[001]$ de quelques degrés, afin que cette réflexion ne soit pas affectée par un effet de diffraction multiple. Dans ces conditions, l'intensité de la réflexion 002 dépend fortement de la composition chimique. et les zones de CdSe apparaissent plus sombres que celles de ZnSe. Pour cet échantillon, afin d'avoir une bonne qualité cristalline, nous avons effectué de nombreux arrêts de croissance sous sélénium de 15 minutes pendant la croissance des barrières. Pour la première barrière, ces arrêts de croissance ont été effectués alors que la cellule de cadmium était chaude. Le cache du cadmium devait légèrement fuir, car nous pouvons voir que lors des arrêts de croissance, un petit peu de cadmium a été incorporé (lignes sombres). Nous pouvons donc ainsi mesurer la distance entre deux arrêts successifs. La première barrière de ZnSe a été effectuée en mode ALE à 280°C , avec des temps d'exposition de 10s pour chaque élément et des temps morts de 10s. Les épaisseurs de $12 \pm 1 \text{ nm}$ entre deux arrêts croissance, juste avant le plan de boîte, correspondent à la croissance de 80 cycles ALE. Ceci nous donne une régulation

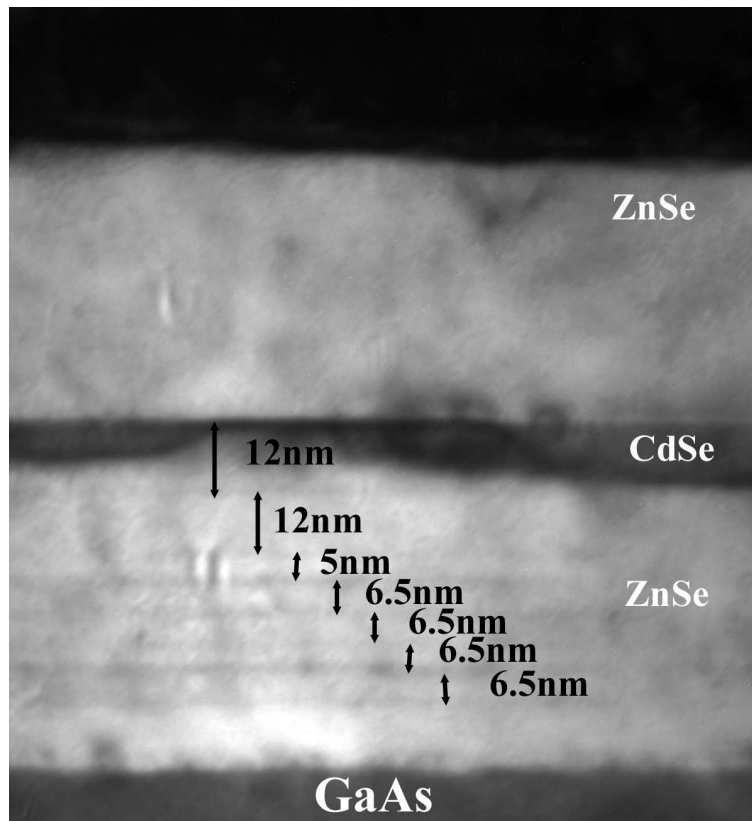


FIG. 2.5 – Image TEM en mode "dark-field" d'un échantillon préparé en section transverse. Cet échantillon contient un plan de boîtes quantiques CdSe entre deux barrières ZnSe. Pour la première barrière, les arrêts de croissance sous sélénium de 15 minutes sont visibles, du fait d'une légère incorporation de cadmium due à une fuite du cache de cadmium.

à 0.53 ± 0.045 MC/cycle.

Comparaison de différents modes de croissance par diffraction X haute résolution

Toujours en utilisant le procédé de désoxydation par flashes de température à 580°C décrit plus haut et un début de croissance à basse température, nous avons comparé deux modes de croissance pour élaborer le ZnSe. La diffraction haute résolution de rayons X (High Resolution X Ray Diffraction HRXRD) est la technique que nous avons utilisée pour évaluer la qualité structurale des couches épitaxiées. Les études ont été menées avec un système Seifert XRD 3003 PTS-HR avec un monochromateur Ge(220) 4-cristaux et un analyseur deux cristaux Ge(220) devant le détecteur. La longueur d'onde utilisée est celle d'une raie du cuivre : $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0.15406$ nm. Il est intéressant de noter que dans les expériences de diffraction X les mesures sont moyennées sur 25 mm^2 . La technique de diffraction haute résolution de rayons X est présentée dans les références [105, 106]. On peut aussi se référer à la thèse de Jean-Michel Hartmann [83].

La figure 2.6 présente deux courbes enregistrées sur la réflexion symétrique (004) en mode $\omega/2\theta$. Ce mode de caractérisation est le plus sensible à l'interface ZnSe/GaAs et

il permet de calculer le paramètre de maille perpendiculaire de la couche épitaxiée. Les deux échantillons étudiés correspondent à un plan de boîtes de CdSe obtenu selon la même procédure et sandwiché entre deux barrières de ZnSe de 45 nm d'épaisseur environ élaborées à 280°C. La seule différence entre les échantillons est le mode de croissance utilisé pour élaborer les barrières de ZnSe :

- Pour l'échantillon M1550, la totalité des barrières ont été élaborées en MBE avec une dizaine d'arrêts de l'ordre 3 minutes sous sélénium (le rapport des flux Se/Zn étant environ de 3).
- Pour l'échantillon M1570, la majorité des barrières ont été élaborées en mode ALE, avec des arrêts sous sélénium beaucoup plus longs : de l'ordre de 10 minutes.

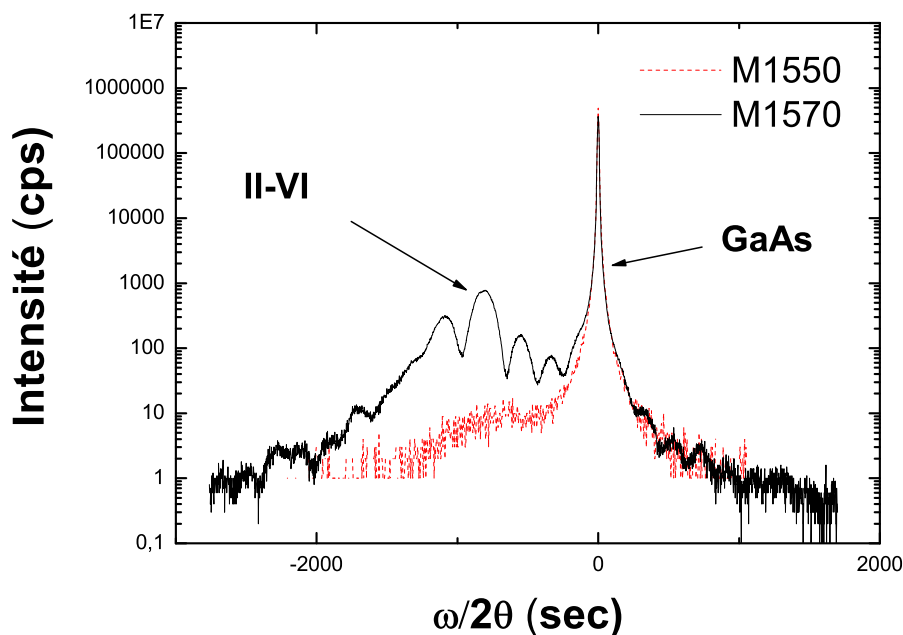


FIG. 2.6 – Spectres de HRXRD en mode $\omega/2\theta$ sur la réflexion 004 d'échantillons de boîtes CdSe sandwichées entre deux barrières de 45 nm de ZnSe. Les barrières de l'échantillon M1550 ont été entièrement élaborées en mode MBE, alors que la majorité des barrières de M1570 a été élaborée en mode ALE avec de longs arrêts sous sélénium.

Nous voyons que la courbe de M1570 présente des franges d'interférences, alors que la courbe de M1550 n'en présente pas. La présence de franges et leur intensité dépend fortement de la qualité de l'interface, mais aussi de la couche. L'absence de franges d'interférences pour l'échantillon M1550, ainsi que l'intensité de diffraction X beaucoup plus faible pour le pic de ZnSe par rapport à M1570 (environ 10 cps au maximum du pic pour M1550 contre 1000 cps pour M1570), montrent que l'utilisation de l'ALE et de longs arrêts sous sélénium améliorent considérablement la qualité cristalline de nos échantillons. Nous voyons aussi que la diminution d'intensité du pic de ZnSe n'est pas due à une relaxation de la couche II-VI, car il est observé à la même position angulaire pour les deux échantillons.

Relaxation de ZnSe sur GaAs

Nous présentons figure 2.7 deux courbes représentatives d'un changement de contrainte dans la couche de ZnSe épitaxiée sur GaAs. L'épaisseur critique de ZnSe sur GaAs est de

l'ordre de 150nm [107, 108, 109]. Pour obtenir des boîtes quantiques avec de bonnes propriétés optiques, nous pouvons soit choisir d'élaborer des échantillons avec une épaisseur de ZnSe inférieure à l'épaisseur critique, soit faire croître une première barrière de ZnSe beaucoup plus épaisse que l'épaisseur critique pour s'affranchir de la propagation des dislocations formées lors de la relaxation.

Dans la plupart de nos croissances, nous avons choisi de travailler avec des épaisseurs de ZnSe inférieures à l'épaisseur critique. Effectivement, nous cherchions à faire croître des cavités résonantes avec l'énergie d'émission de nos boîtes CdSe. La longueur d'onde d'émission de nos boîtes étant typiquement de 500nm, une cavité d'épaisseur optique $\lambda/2$ correspond à environ 90nm et donc une cavité d'épaisseur optique λ correspond à une épaisseur physique de 180nm, supérieure à l'épaisseur critique de ZnSe sur GaAs. La seule manière d'obtenir des cavités résonantes de bonne qualité en ZnSe est donc de viser des cavités $\lambda/2$.

La figure 2.7 compare la courbe enregistrée en mode $\omega/2\theta$ de l'échantillon M1538 constitué d'une couche d'environ 600nm de ZnSe sur GaAs et de l'échantillon M1614, constitué d'une couche de 78nm de ZnSe. Pour M1538, l'épaisseur totale de ZnSe est donc largement supérieure à l'épaisseur critique de ZnSe sur GaAs. Le mode $\omega/2\theta$ permet d'être sensible à la valeur du paramètre de maille perpendiculaire de la couche. Le paramètre de maille (a_{\perp}) de la couche peut être calculé à partir de l'écart couche-substrat ($\Delta\omega$) sur la courbe par différentiation de la formule de Bragg :

$$\Delta a_{\perp}/a_s = -\Delta\omega/\tan\theta_B \quad (2.1)$$

où a_s est le paramètre de maille du substrat ($a_s=5.6535\text{\AA}$) et θ_B l'angle de Bragg qui vaut ici pour la raie (004) 33.023° . Cette formule n'est valable que pour de faibles écart angulaires et dans le cas où la couche épitaxiée n'est constituée que d'un seul matériau. ZnSe étant contraint en contraction sur GaAs, sans relaxation, son paramètre de maille perpendiculaire est plus grand que son paramètre de maille propre a_{ZnSe} . C'est pourquoi, quand la couche de ZnSe relaxe ses contraintes par formation de dislocation, on observe un déplacement du pic de la couche vers les grands angles, le paramètre de maille perpendiculaire de ZnSe tendant vers son paramètre de maille propre. Remarquons aussi que les oscillations appelées franges d'épaisseur sur M1614, dues à la bonne qualité de la couche et de l'interface couche-substrat, n'existent pas pour M1538. Ceci indique que la relaxation fait perdre la cohérence de l'interface couche-substrat.

Pour aller plus loin dans l'exploitation de la courbe obtenue pour M1614, nous avons utilisé la méthode de Bond étendue (Extended Bond Method)[110], qui permet de mesurer les paramètres de maille absolus dans le plan (a_{\parallel}) et perpendiculairement au plan (a_{\perp}) pour la couche de ZnSe ainsi que pour le substrat. On peut ainsi mesurer de manière indépendante les paramètres de maille de ZnSe et GaAs, ce qui n'est pas le cas avec la formule de Bragg 2.1 qui nous donne des paramètres de maille relatifs. Cette méthode consiste à mettre en condition de diffraction chaque famille de plans du cristal dans deux configurations différentes, ce qui permet de s'affranchir des erreurs instrumentales. Nous utilisons des réflexions symétriques (004) et (006) pour déterminer a_{\perp} . Les réflexions asymétriques (226) et (335) nous donnent le rapport a_{\perp}/a_{\parallel} . Les valeurs des paramètres de maille obtenues pour ZnSe et GaAs à partir de l'échantillon M1614 sont résumées dans le tableau 2.1

Nous voyons que $a_{\perp}/a_{\parallel}(ZnSe) > 1$ et que $a_{\parallel ZnSe} = a_{GaAs}$, aux incertitudes près. Plus précisément, nous pouvons calculer le coefficient de Poisson $\nu = \frac{c_{12}}{c_{11}+c_{12}}$ de ZnSe. à partir de la relation :

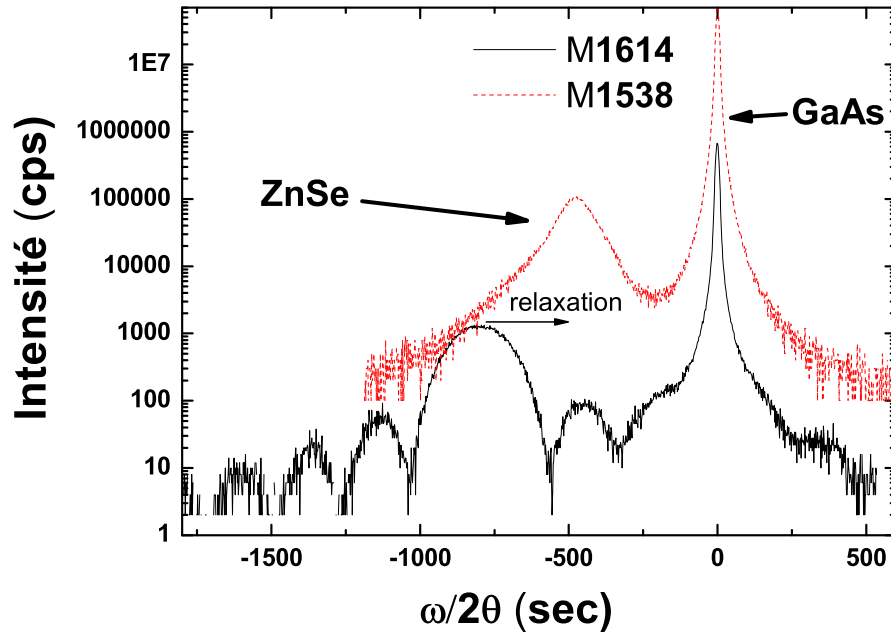


FIG. 2.7 – Spectres de HRXRD en mode $\omega/2\theta$ sur la réflexion 004 d'échantillons de couches de ZnSe sur GaAs. La couche de ZnSe a une épaisseur d'environ 600 nm pour M1538 alors qu'elle fait 78nm pour M1614.

	a_{\perp} (Å)	a_{\parallel} (Å)	a_{\perp}/a_{\parallel}
ZnSe	5.6868 ± 0.0002	5.6537 ± 0.0003	1.00585 ± 0.00009
GaAs	5.6532 ± 0.0003	5.6538 ± 0.0003	0.9999 ± 0.0001

TAB. 2.1 – Paramètres de maille dans le plan et perpendiculairement à la couche pour l'échantillon M1614.

$$a_{ZnSe} = a_{\parallel ZnSe} + (a_{\perp ZnSe} - a_{\parallel ZnSe}) \left(\frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \quad (2.2)$$

Nous trouvons $\nu_{ZnSe} = 0.371 \pm 0.009$, ce qui est en bon accord avec la valeur de la littérature : $\nu_{ZnSe} = 0.3761$ d'après la référence [111] et $\nu_{ZnSe} = 0.371$ d'après la référence [112].

Ce résultat montre la cohérence de nos mesures et prouve que la couche de ZnSe est bien contrainte sur GaAs.

La figure 2.8 compare la courbe mesurée en mode $\omega/2\theta$ pour la réflexion (004) de l'échantillon M1614 et une simulation obtenue à partir d'un logiciel basé sur une théorie dynamique de la diffraction des ondes de rayons X (Programme X'PERT EPITAXY 4.0 de Philips Analytical employant la théorie Tagaki-Taupin [113]). Dans la simulation, nous avons pris en compte une couche de ZnSe de 78nm complètement contrainte sur GaAs. Le parfait accord entre la simulation et l'expérience montre d'une autre manière que le ZnSe n'a pas relaxé et que notre couche est de très bonne qualité structurale.

Nous avons aussi utilisé la méthode de Bond étendue pour mesurer les paramètres de maille absolus dans le plan (a_{\parallel}) et perpendiculairement au plan (a_{\perp}) pour l'échantillon

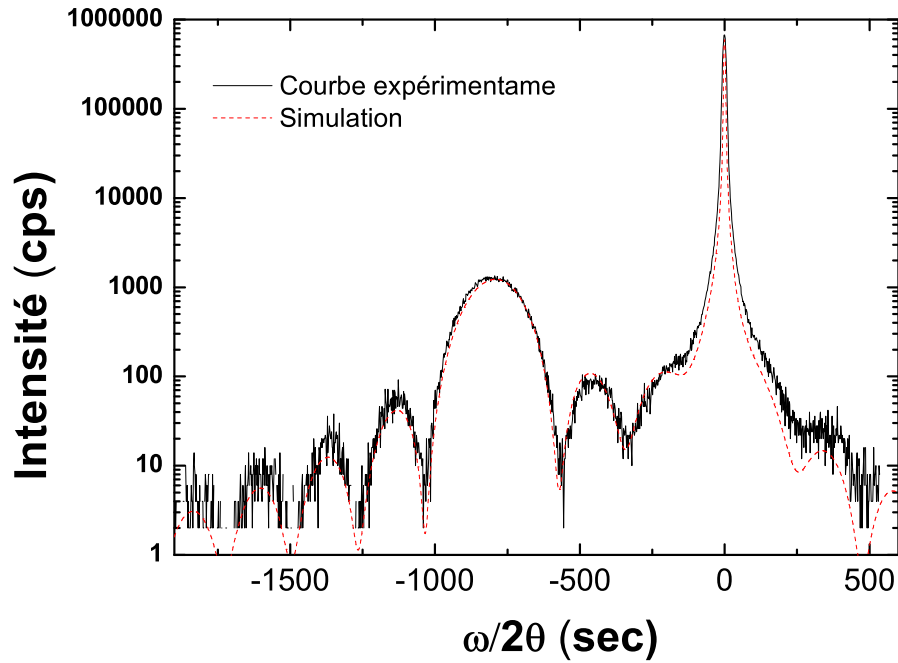


FIG. 2.8 – Spectres de HRXRD en mode $\omega/2\theta$ sur la réflexion 004 d'échantillons M1614 (78nm de ZnSe contraint sur GaAs), avec la simulation correspondante.

M1538 (600 nm de ZnSe sur le substrat GaAs). Les résultats sont résumés dans le tableau 2.2.

	a_{\perp} (Å)	a_{\parallel} (Å)	a_{\perp}/a_{\parallel}
ZnSe	5.6734 ± 0.0005	5.6661 ± 0.0005	1.0013 ± 0.0002
GaAs	5.6539 ± 0.0005	5.6523 ± 0.0005	0.9997 ± 0.0002

TAB. 2.2 – Paramètres de maille dans le plan et perpendiculairement à la couche pour l'échantillon M1538.

La détermination des paramètres de maille est un peu moins précise que dans le cas de M1614, car le substrat de GaAs était de légèrement moins bonne qualité. Les spectres $\omega/2\theta$ de la figure 2.7 nous montraient déjà que la couche de ZnSe avait relaxé. Les résultats de mesure de paramètres de maille confirment qu'il y a effectivement eu relaxation partielle de la couche de ZnSe : nous avons maintenant $a_{\perp ZnSe}/a_{\parallel ZnSe} = 1.0013$, alors que dans le cas d'une couche contrainte, nous avons $a_{\perp ZnSe}/a_{\parallel ZnSe} = 1.00585$. La couche n'a cependant pas totalement relaxé et pour obtenir une couche de ZnSe parfaitement relaxé, il faudra faire pousser un tampon plus épais de ZnSe.

La figure 2.9 présente un autre exemple de relaxation, cette fois ci sur des couches de ZnSe contenant des boîtes CdSe. Nous comparons dans cette figure la courbe enregistrée en mode $\omega/2\theta$ de l'échantillon M1570 que nous avons décrit plus haut (un plan de boîtes CdSe entre deux barrières de 45nm de ZnSe) et la courbe de M1546, lequel est aussi un échantillon contenant un plan de boîtes quantiques CdSe obtenues dans les mêmes conditions que pour M1570, mais avec des barrières plus épaisses : une première barrière de 200nm

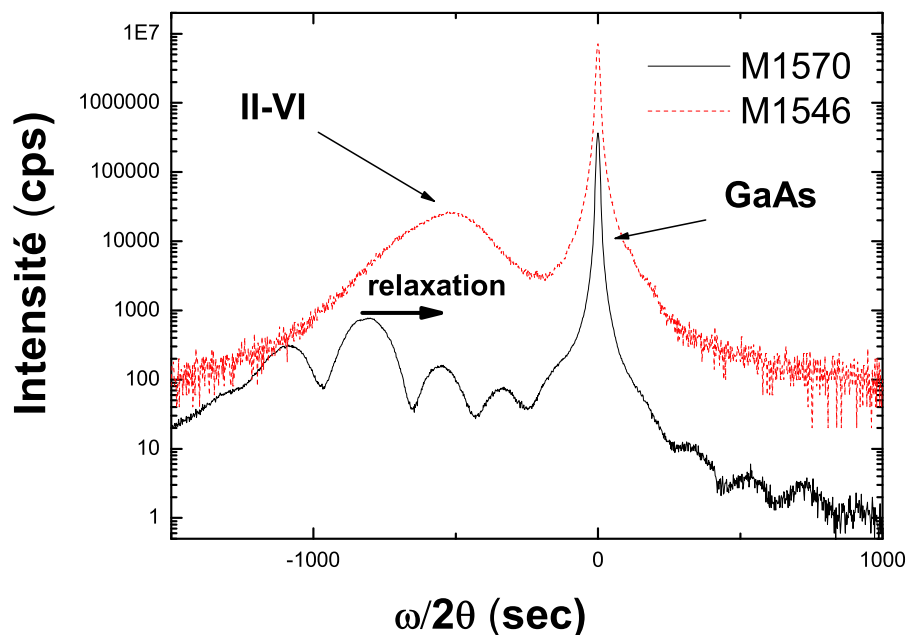


FIG. 2.9 – Spectres de HRXRD en mode $\omega/2\theta$ sur la réflexion 004 d'échantillons de boîtes CdSe sandwichées entre deux barrières de ZnSe. Les barrières de l'échantillon M1570 ont 45 nm d'épaisseur, alors que la première barrière de M1546 a une épaisseur 200nm et la seconde de 100nm.

d'épaisseur et une seconde de 100nm d'épaisseur. Pour M1546, l'épaisseur totale de ZnSe est donc largement supérieure à l'épaisseur critique de ZnSe sur GaAs. Nous voyons ici aussi le déplacement du pic de la couche II-VI vers les grands angles du fait de la relaxation. Cependant, dans ce cas, nous ne pouvons pas directement remonter au paramètre de maille perpendiculaire de ZnSe, car la quantité de cadmium incorporée dans l'échantillon influence sur la position du pic de ZnSe. De même, l'épaisseur de la couche II-VI ne peut pas être obtenue directement à partir de la période des franges d'épaisseur. Pour avoir accès à des valeurs sur les paramètres de maille, la relaxation et les épaisseurs de nos structures, nous devons avoir recours à des simulations. Ainsi, la méthode de Bond élargie ne s'applique plus non plus.

Pour vérifier que notre couche II-VI est bien contrainte sur ZnSe, nous pouvons aussi faire une cartographie de l'espace réciproque autour d'une raie asymétrique. La figure 2.10 présente une telle cartographie pour l'échantillon M1570 autour de la raie $(-1, -1, 5)$. Le fait que les pics correspondant au substrat GaAs et à la couche II-VI apparaissent au même moment angulaire Q_x montre que la couche II-VI n'a pas relaxé.

2.1.2 Croissance avec tampon GaAs

Quand le laboratoire s'est doté d'un bâti III-V relié au bâti II-VI, nous avons pu commencer par faire croître un tampon GaAs avant de commencer la croissance de la couche II-VI. Ce sont les conditions de croissance les plus utilisées et décrites dans la littérature [88, 114, 87, 89, 115, 116, 91, 92, 95, 109]. L'utilisation d'un tampon GaAs a considérablement simplifié nos démarrages de croissance car la procédure de désoxydation des substrats est beaucoup plus rapide. De plus, l'état de surface au démarrage de la croissance de ZnSe

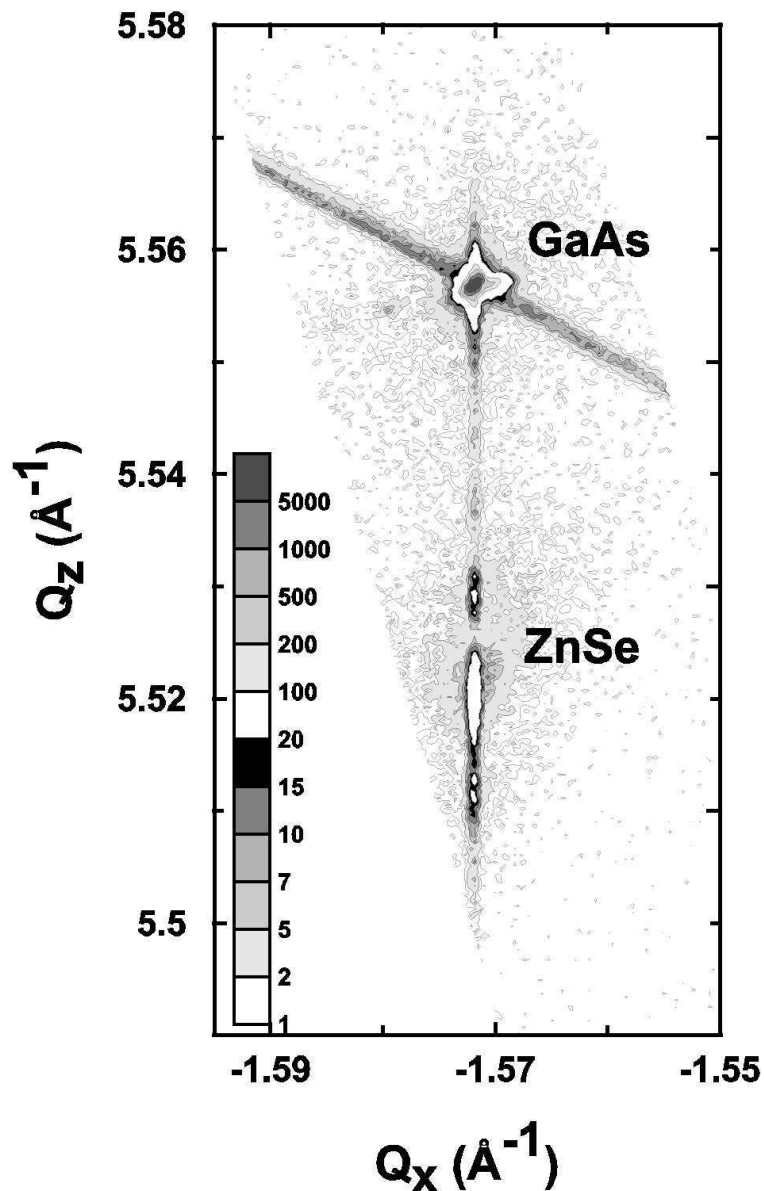


FIG. 2.10 – Cartographie de l'espace réciproque de l'échantillon M1570 autour de la réflexion $(-1,-1,5)$ obtenue en diffraction X haute résolution. Pour plus de clarté, deux échelles de gris ont été utilisées : une pour le fond diffus et une autre pour faire ressortir les pics.

est beaucoup mieux contrôlé. Nous sommes capables d'obtenir systématiquement des oscillations RHEED de grande amplitude, ce qui permet de contrôler précisément l'épaisseur de nos couches ZnSe. Ainsi, nous obtenons des épaisseurs optiques de cavité bien ciblées.

Le bâti III-V nous a aussi permis de faire croître des couches d'arrêt GaAlAs, qui présentent une grande sélectivité chimique avec ZnSe. Ces couches d'arrêt permettent de retirer le substrat GaAs facilement tout en conservant une surface plane, ce qui est très important pour obtenir des cavités de facteur de qualité élevé par utilisation de miroirs d'oxyde.

Désoxydation et croissance d'un tampon GaAs

Pour la désoxydation, le substrat epi-ready GaAs est introduit dans la chambre de croissance III-V et chauffé à 600°C. La surface est exposée à un flux d'arsenic en cours de montée en température à partir de 400°C. Le RHEED, diffus au départ, devient intense et légèrement 3D quand l'oxyde est sublimé. La surface est alors chauffée à 620°C, toujours sous flux d'arsenic, température à laquelle nous commençons la croissance du tampon de GaAs.

La croissance de GaAs s'effectue en fort excès d'arsenic, le flux d'arsenic mesuré à la jauge de flux étant de 5.10^{-6} torr contre 3.10^{-7} torr pour la Gallium. La vitesse de croissance est alors de l'ordre de 0.8MC/s et nous observons rapidement l'apparition d'une reconstruction (2x4) caractéristique d'une surface de GaAs terminée arsenic (figure 2.11). Nous faisons croître dans ces conditions environ $1\mu\text{m}$ de GaAs.

La stoechiométrie de la surface de GaAs joue un rôle important dans le démarrage de croissance de ZnSe [85, 116, 89]. L'utilisation d'un bâti III-V nous permet aussi de contrôler cette stoechiométrie après la croissance d'un tampon de GaAs. Nous avons vu que sans bâti III-V, nous commençons nos croissances sur une surface GaAs terminée gallium reconstruite (4x1). Une croissance bidimensionnelle de ZnSe par nucléation est observée sur des surfaces ZnSe (2x4) terminées arsenic [116, 95, 114]. Nous avons donc cherché à conserver la reconstruction (2x4) obtenue en cours de croissance. Pour garder cette reconstruction, nous descendons la température du substrat à 600°C avant d'arrêter la croissance, en fermant le cache de gallium. Nous faisons ensuite chuter la température de l'échantillon en fermant le cache d'arsenic à 580°C. Nous transférons l'échantillon dans le bâti II-VI quand la température est de l'ordre de 300°C. La figure 2.11 montre la reconstruction (2x4) de GaAs observée dans le bâti II-VI, avant la croissance de ZnSe.

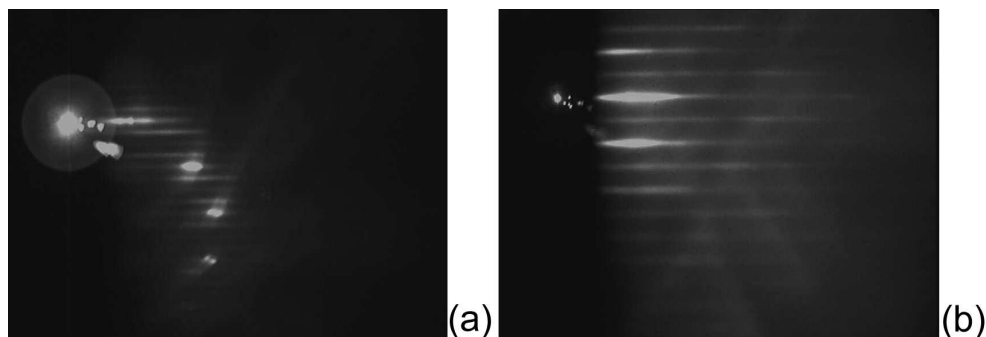


FIG. 2.11 – Reconstruction (2x4) d'une surface GaAs après désoxydation, croissance d'un tampon GaAs dans le bâti III-V et introduction dans le bâti II-VI.

Croissance de ZnSe

L'utilisation d'une pré-exposition au zinc est souvent préconisée pour commencer la croissance de ZnSe sur une surface GaAs reconstruite (2x4) [116, 89]. Cependant, nous ne réussissons pas à observer de bonnes oscillations RHEED lorsque la surface est initialement exposée au zinc : nous perdons la reconstruction (2x4) et le RHEED devient diffus. V.Bousquet montre aussi l'intérêt d'un début de croissance en MEE à basse température [116]. Cependant, nous voulons être capables de contrôler l'épaisseur de ZnSe le plus précisément possible. Le fait de changer de température en cours de croissance influe sur les

vitesse de croissance et l'auto-régulation en mode ALE. Nous avons donc préféré effectuer la totalité de la croissance à 280°C.

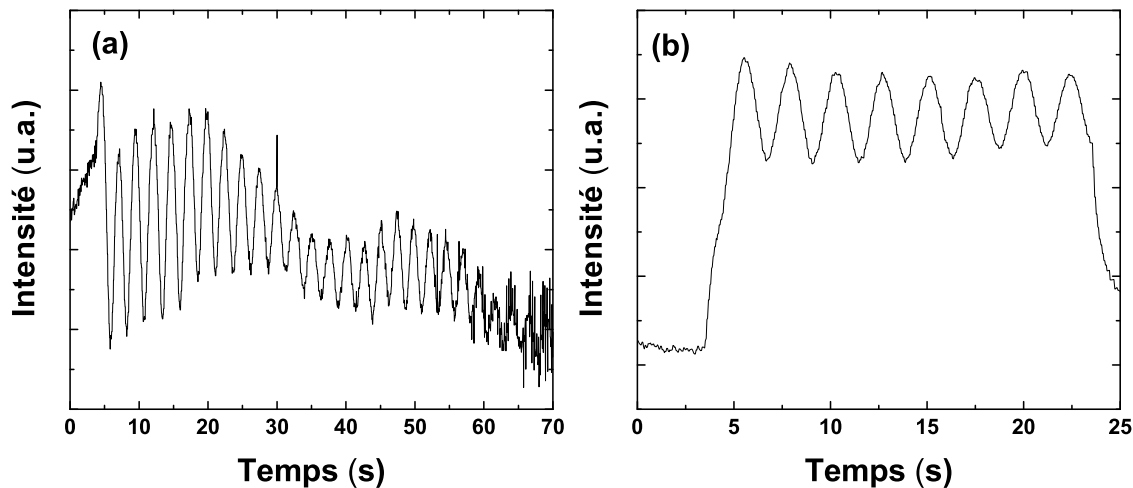


FIG. 2.12 – Oscillations de la tache spéculaire du RHEED enregistrées a) au démarrage de la croissance de ZnSe sur couche tampon GaAs et b) pendant une reprise de croissance de ZnSe sur ZnSe.

Après l'introduction dans la chambre de croissance II-VI, la surface est donc portée sous vide à 280°C. Une fois la température stabilisée, la croissance commence par une exposition simultanée au zinc et au sélénium. La reconstruction (2x1) apparaît dès la croissance des premières monocouches et des oscillations RHEED de forte amplitude sont mesurables (figure 2.12(a)). La croissance de barrières ZnSe est alors effectuée comme dans le cas où nous n'utilisons pas de tampon GaAs, principalement en mode ALE, avec de nombreux arrêts sous sélénium. La figure 2.12(b) montre des oscillations RHEED obtenues par reprise de croissance de ZnSe sur ZnSe.

La figure 2.13 compare l'interface ZnSe/GaAs pour deux échantillons : l'un avec utilisation d'un tampon GaAs (échantillon M1624), l'autre sans utilisation de tampon GaAs (échantillon M1571). Nous voyons que nous améliorons sensiblement la planéité de l'interface en faisant croître un tampon de GaAs.

Utilisation d'une couche d'arrêt GaAlAs

Pour l'élaboration de microcavités hybrides, nous avons besoin de retirer efficacement le substrat GaAs par attaque chimique sélective. Pour les échantillons élaborés sans reprise de croissance GaAs/GaAs, nous utilisons une solution à base de NaOH 1mol/L et H₂O₂ 30% qui présente une sélectivité de 1 pour 200 entre ZnSe et GaAs. La sélectivité est mesurée en attaquant des couches de ZnSe et de GaAs indépendamment. Cette sélectivité n'est pas suffisante pour obtenir des surfaces suffisamment planes après le retrait du substrat : nous verrons que pour les cavités hybrides élaborées après avoir retiré le substrat de cette manière, les facteurs de qualité sont médiocres. Nous avons cherché à améliorer notre procédure de retrait de substrat en incorporant une couche d'arrêt en GaAlAs. Ainsi, Y-R Nowicki-Bringuier a élaboré au laboratoire une solution chimique beaucoup plus sélective entre GaAlAs et ZnSe à base de HF (nous nous sommes inspirés de la sélectivité du HF entre GaAs et AlAs [117]). Dans le cas où nous faisons croître une couche d'arrêt de GaAlAs,

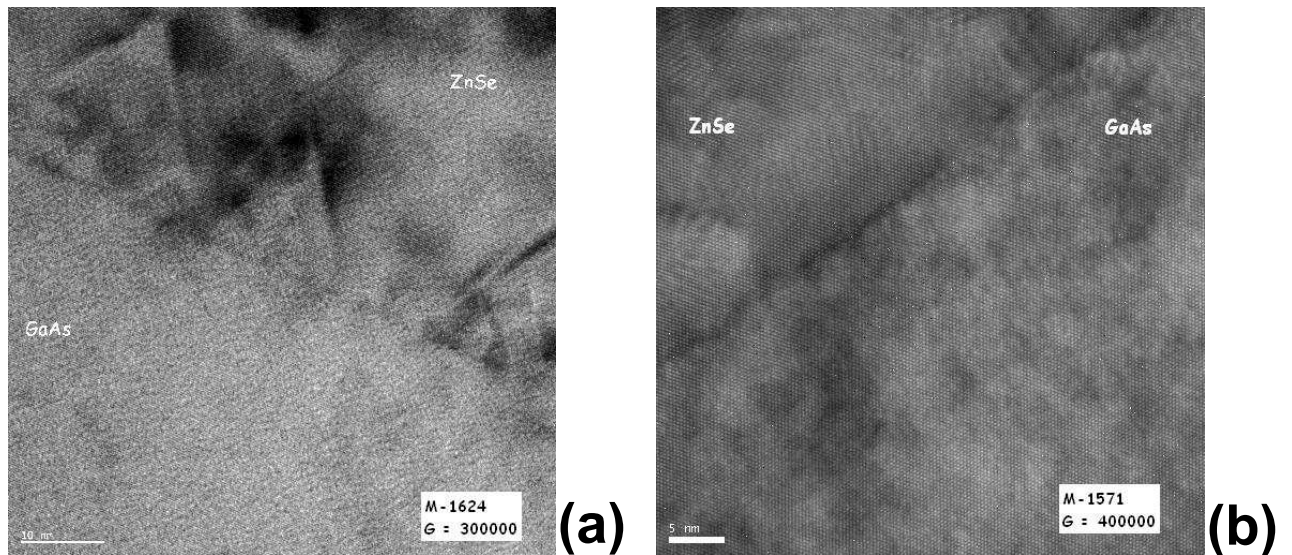


FIG. 2.13 – Images TEM prises à l’interface entre GaAs et ZnSe a) pour un échantillon avec croissance d’un tampon GaAs avant la croissance de ZnSe b) pour un échantillon sans croissance d’un tampon GaAs avant la croissance de ZnSe.

une solution à base de NaOH 1mol/L et H₂O₂ 30% permet de retirer le substrat GaAs. La solution à base de HF est ensuite utilisée pour retirer la couche d’arrêt GaAlAs et nous obtenons ainsi une surface bien lisse après l’attaque chimique. Une telle couche d’arrêt pourrait aussi permettre d’élaborer des micro-disques à base de ZnSe sur pied GaAlAs de bonne qualité.

Nous avons donc fait croître des couches de Ga_{0,1}Al_{0,9}As avant de commencer la croissance de ZnSe. Nous avons choisi cette concentration en aluminium car l’alliage ainsi obtenu peut être attaqué sélectivement par la solution à base de HF et ne s’oxyde pas. Les procédures de croissance de ZnSe sur GaAlAs utilisées sont les mêmes que celles décrites pour la croissance sur GaAs. La figure 2.14 présente des oscillations RHEED obtenues en début de croissance sur GaAlAs et une photo TEM montrant la planéité de l’interface GaAlAs/ZnSe.

2.2 Transition 2D-3D d’une couche contrainte de CdSe sur ZnSe

Dans la littérature, plusieurs manières de faire croître des boîtes quantiques de CdSe dans ZnSe sont rapportées. Différents modes de croissance sont utilisés pour la couche de CdSe ainsi que pour l’encapsulation par une deuxième barrière de ZnSe. Le mécanisme de formation des îlots n’est pas aussi clair que dans le cas des III-V où la transition Stranski-Krastanov (SK) est observée systématiquement [7, 118]. Pour les II-VI, la transition 2D-3D ne se produit pas spontanément en cours de croissance, mais doit être intentionnellement induite après la croissance de la couche contrainte. Tinjod et al. [119, 120] expliquent cette différence de comportement entre les différentes familles de semi-conducteurs en comparant l’énergie de formation de dislocations et l’augmentation d’énergie de surface par formation d’îlots. Ainsi, pour que la formation d’îlots devienne énergétiquement favorable dans le cas des semi-conducteurs II-VI, l’énergie de surface doit être réduite par un traitement

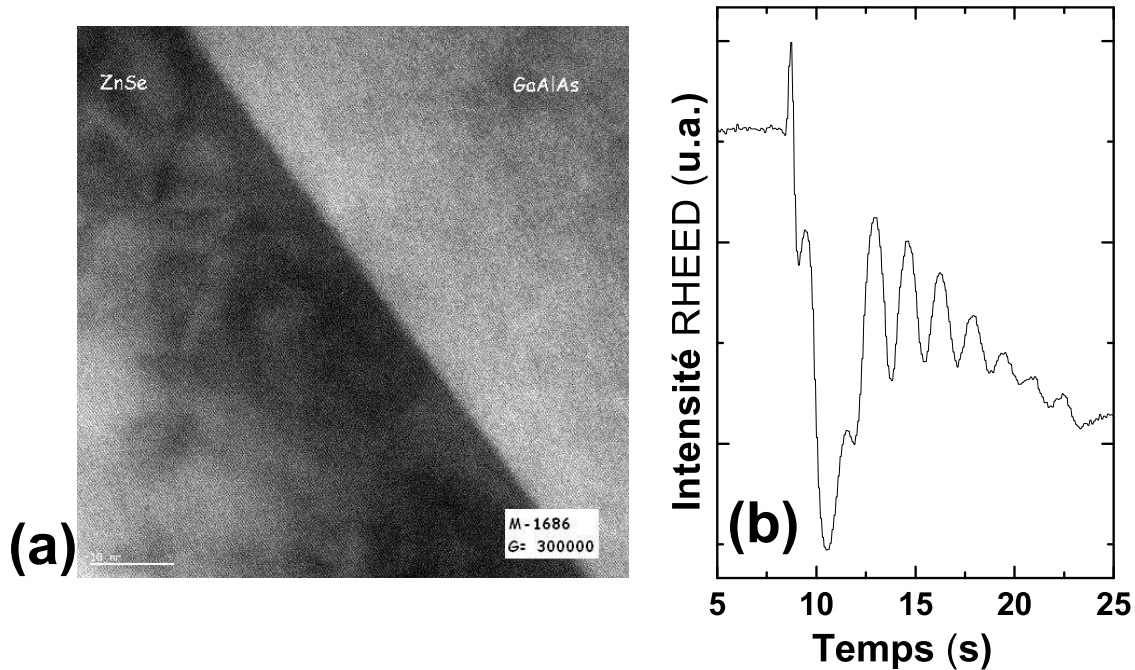


FIG. 2.14 – a) Image TEM pour un échantillon avec croissance d'un tampon GaAs et d'une couche de GaAlAs avant la croissance de ZnSe, prises à l'interface entre GaAlAs et ZnSe b) Oscillations de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED, en début de croissance de ZnSe sur une couche de $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}$.

spécifique.

Cependant, les premières observations de formation de boîtes quantiques CdSe/ZnSe ont été rapportées être en mode SK, grâce à l'utilisation de températures de croissance de CdSe élevées. Xin et al.[121] sont les premiers à observer la formation de boîtes quantiques de CdSe. Pour la formation des îlots, le CdSe est déposé à 350°C , la croissance du ZnSe s'effectuant à 300°C dans ce cas. La même année, Flack et al. [122] montrent que pour une température de croissance de 300°C , la couche de CdSe contrainte relaxe par formation de dislocations lorsque son épaisseur dépasse l'épaisseur critique, alors que pour des températures de croissance supérieures à 400°C , la transition 2D-3D est observée au RHEED. L'utilisation de températures élevées pose des problèmes d'interdiffusion et la composition des îlots obtenus de cette manière est mal contrôlée.

Beaucoup de groupes ont ensuite utilisé des recuits pour induire une transition 3D-3D des couches de CdSe déposées à plus basse température. Rabe et al. [123] sont les premiers à utiliser cette technique : ils font croître la couche de CdSe en MBE à 230°C , l'épaisseur de la couche étant contrôlée par oscillations de RHEED. L'échantillon est ensuite chauffé sous sélénium à 310°C , et le profil RHEED se ponctue en quelques minutes. E.Kurtz et al. [124] utilisent aussi un recuit sous sélénium à 340°C pour induire une transition 2D-3D d'une couche contrainte de CdSe élaborée à 230°C . Ils montrent l'intérêt de faire croître la couche de CdSe en mode ALE pour éviter la relaxation des contraintes par formation de dislocations et pour mieux contrôler la formation des boîtes. Kratzert et al. [125] montrent par des mesures RHEED et AFM in-situ que le CdSe doit être déposé à basse température pour observer une transition 2D-3D pendant un recuit. Litvinov et al. [126] montrent aussi à

l'aide de caractérisations TEM et AFM, que la procédure de croissance influence beaucoup la distribution de cadmium dans un plan de boîte de CdSe. D'après leurs observations, seule une croissance à basse température de CdSe suivie d'un recuit est capable de former des boîtes avec un coeur uniquement constitué de CdSe. Ils montrent aussi que la transition 2D-3D n'est plus observable si l'échantillon est conservé trop longtemps (pour une durée supérieure à 30 minutes) à 230°C avant le recuit.

D'autres groupes disent obtenir la formation de boîtes quantiques sans utilisation de recuit ni de traitement spécifique après la croissance de CdSe. Ainsi, Leonardi et al. [127] observent une transition 2D-3D pour une croissance de CdSe à 280°C en MEE à une régulation entre 0.4 et 0.6 MC/cycle. Ils expliquent que pour augmenter la migration des atomes de cadmium, un temps mort long a été introduit entre l'exposition au cadmium et l'exposition au sélénium. Ils rapportent, par des caractérisations TEM et aux rayons X, l'obtention d'échantillons de bonne qualité structurale tant que épaisseur de CdSe ne dépasse pas 3 monocouches. Passow et al. [128, 129, 128, 130] ont beaucoup étudié les boîtes formés par cette méthode. Ils ont en particulier regardé l'influence de l'encapsulation après la croissance de la couche de CdSe sur la formation des boîtes. D'après leurs résultats, une encapsulation en MEE est indispensable pour obtenir des boîtes quantiques, même si une transition 2D-3D a été observée au RHEED. Sedova et al. [131] utilisent aussi la MEE et des temps morts longs d'une minute entre l'exposition aux différents éléments pour former des boîtes quantiques. Shikora et al. [132, 133] déduisent d'images TEM en vue plane l'obtention de deux types des boîtes de tailles différentes par la croissance d'une couche CdSe à 260°C ou 340°C et encapsulée directement. Ils attribuent le premier type de boîtes, de diamètre ≈ 16 nm à une croissance de type Stranski-Krastanov, alors que le second type de boîtes, de diamètre inférieur à 10nm, serait formé systématiquement pendant la croissance des deux premières monocouches de CdSe.

E.Kurtz et al. [124, 134, 135, 136] montrent aussi la possibilité de faire croître des boîtes quantiques et d'induire une transition 2D-3D par utilisation du soufre comme surfactant. Leurs structures sont cependant très faiblement contaminées par le soufre, qui est presque entièrement substitué par du sélénium.

Pour élaborer nos échantillons de boîtes quantiques, nous avons d'abord essayé de faire transiter des couches contraintes de CdSe en utilisant des méthodes de recuit comparables à celles décrites dans la littérature [123, 126]. Les transitions 2D-3D observées étaient faibles et peu reproductibles. C'est pourquoi nous avons été amenés à développer une nouvelle technique pour la formation des îlots, utilisant un dépôt de sélénium amorphe après avoir abaissé la température du substrat en dessous de la température ambiante. Avant de présenter cette technique, voyons les méthodes utilisées pour contrôler la croissance d'une couche contrainte CdSe.

2.2.1 Épaisseur critique de CdSe sur ZnSe

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1.1, sans préparer le substrat par la croissance d'un tampon GaAs, nous pouvions difficilement observer des oscillations RHEED en cours de croissance. Ainsi, en mode MBE, nous ne pouvions pas contrôler précisément l'épaisseur de CdSe déposée sur ZnSe. Nous avons donc fait croître le CdSe en mode ALE, ce qui permet une auto-régulation de la quantité déposée.

Pour réaliser une transition 2D-3D dans les meilleures conditions, nous avons tout intérêt à faire croître une couche contrainte proche de l'épaisseur critique, sans la dépasser. L'énergie élastique emmagasinée est ainsi maximum, tout en évitant la formation de dislocations. Nous

avons donc cherché à déterminer précisément au bout de combien de cycles ALE, l'épaisseur critique de CdSe sur ZnSe est atteinte.

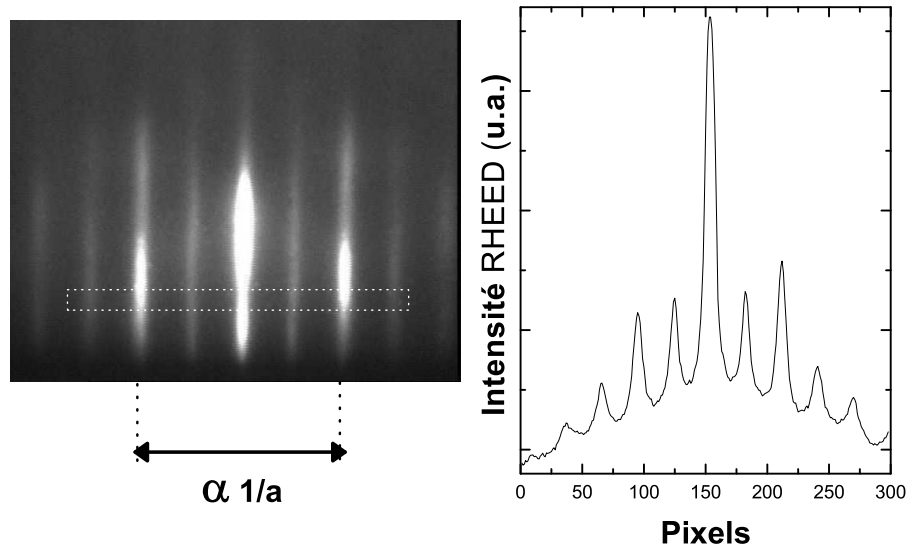


FIG. 2.15 – Méthode utilisée pour mesurer l'évolution du paramètre de maille dans le plan en cours de croissance ALE de CdSe : la partie gauche montre la photo RHEED de l'azimut utilisé (110). La distance entre les tiges est proportionnelle à l'inverse du paramètre de maille dans le plan. Nous avons mesuré la distance entre les deux premiers ordres de diffraction en digitalisant la partie de l'image dans le rectangle indiqué sur la photo. La partie droite de la figure présente le profil d'intensité RHEED correspondant.

Pour observer l'évolution du paramètre de maille dans le plan en cours de croissance ALE, nous avons étudié l'évolution du diagramme de diffraction RHEED suivant l'azimut $[1,1,0]$, qui présente une reconstruction par 2 sous sélénium. Les images RHEED ont été digitalisées et la distance entre les tiges de premiers ordres de diffraction a été mesurée précisément (Figure 2.15). La distance entre les tiges de diffraction est proportionnelle à l'inverse du paramètre de maille dans le plan. Ainsi, la variation de la distance entre les tiges de diffraction nous donne la variation du paramètre de maille dans le plan. Cette méthode a déjà été utilisée par Marsal et al.[70] pour mesurer la relaxation de CdTe sur ZnTe. O.de Melo et al. [137] ont aussi utilisé cette méthode pour étudier la variation du paramètre de maille lors de la croissance en mode ALE de CdSe sur ZnSe. Ils observent des oscillations de paramètre de maille suivant que la surface est exposée au cadmium ou au sélénium : pendant les premiers cycles, quand la surface est sous sélénium, le paramètre de maille est celui de ZnSe et quand la surface est sous cadmium, il est plus proche de celui de CdSe. Les auteurs interprètent cette variation de paramètre de maille par la formation d'îlots de surface pendant l'exposition au cadmium, la surface étant plus lisse pendant l'exposition au sélénium. En connaissance de ce résultat, nous avons pris soin de mesurer le paramètre de maille pendant l'exposition au sélénium.

Toutes nos croissances ont été effectuées avec un flux de cadmium mesuré à la jauge de l'ordre de 3.10^{-7} Torr. Le flux de sélénium était le même que pour la croissance de ZnSe ($\approx 1.10^{-6}$ Torr.).

La figure 2.16 présente l'évolution du paramètre de maille dans le plan mesuré par cette méthode en fonction du nombre de cycles ALE de CdSe pour une température de 280°C.

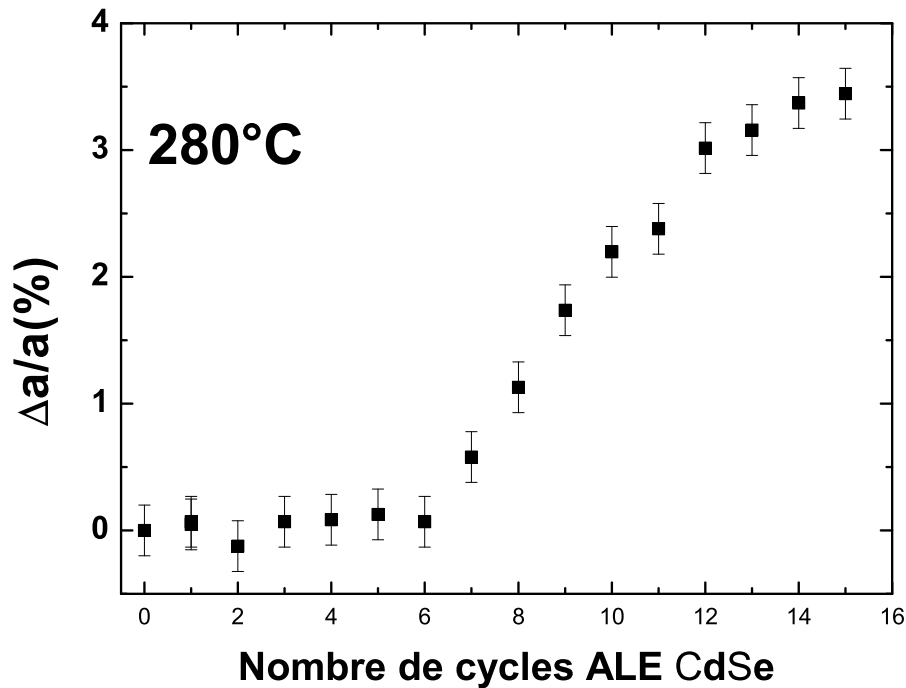


FIG. 2.16 – Evolution du paramètre de maille dans le plan, mesuré sur l'azimut [110] en fonction du nombre de cycles ALE de CdSe pour une température de croissance de 280°C.

Les barres d'erreur ont été évaluées en faisant 4 mesures de distances entre tiges sur des diagramme de diffraction RHEED de ZnSe enregistrés à 10 secondes d'intervalle avant la croissance de CdSe. Nous remarquons qu'il n'y a pas d'évolution de ce paramètre de maille jusqu'à la croissance de 6 cycles ALE de CdSe. Le paramètre de maille se met à augmenter à partir du 7^{ème} cycle, indiquant une relaxation de la couche de CdSe. Ainsi, à 280°C, nous dépassons l'épaisseur critique de CdSe sur ZnSe au bout de 7 cycles ALE. Nous allons comparer cette valeur de nombre de cycles à l'épaisseur critique de CdSe sur ZnSe pour en déduire la vitesse d'auto-régulation de CdSe en mode ALE.

Plusieurs groupes ont déterminé l'épaisseur critique de CdSe sur ZnSe par utilisation des oscillations de RHEED en mode MBE [122, 132, 133, 127]. Une fois l'épaisseur critique dépassée, la surface devient rugueuse, ce qui est caractérisé par une chute de l'intensité de la tache spéculaire et une disparition des oscillations de RHEED. Une épaisseur critique de CdSe sur ZnSe de l'ordre de 3 MC pour des températures de croissance aux alentours de 300°C est ainsi déterminée. Rabe et al. [123] déduisent aussi une estimation de l'épaisseur critique de CdSe sur ZnSe de 3 MC par des mesures de photoluminescence.

Nous voyons donc que, comme dans le cas de ZnTe et de CdTe [103], l'auto-régulation en mode ALE de CdSe s'effectue à 0.5 MC/cycle. Effectivement, avec cette valeur d'auto-régulation, nous trouvons une épaisseur critique de CdSe sur ZnSe de entre 3 et 3.5 monocouches, comme rapporté dans la littérature.

J.M.Hartmann et al. [103] ont étudié l'évolution de l'auto-régulation de CdTe en mode ALE en fonction de la température. Ils trouvent qu'autour de 250°C, l'auto-régulation passe abruptement de 0.5MC/cycle à 1 MC/cycle alors que la température de croissance ne diminue que d'une dizaine de degrés. La température lue par le thermocouple au dos du porte échantillon en molybdène (molybloc) pouvant différer d'une dizaine de degrés avec

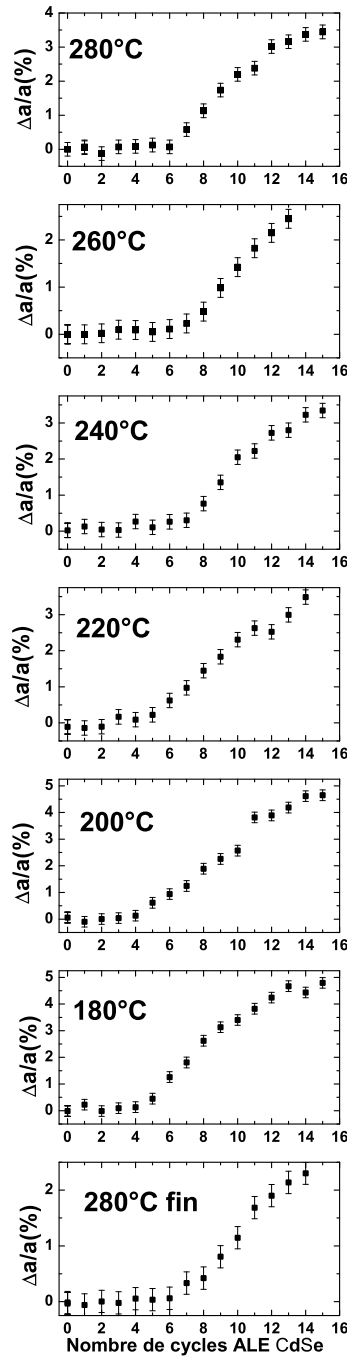


FIG. 2.17 – Mesures de relaxation de CdSe sur ZnSe en fonction de la température entre 280°C et 180°C. La mesure à 280°C a été refaite en fin de série de mesure pour vérifier que, malgré les couches successives de CdSe relaxées dans l'échantillon, on retrouve le même nombre de cycles ALE pour la relaxation de CdSe qu'en début de série.

la véritable température de croissance, suivant la manière donc s'effectue le contact entre thermocouple et molybloc, nous avons voulu nous assurer qu'une température de croissance de 280°C ne se trouvait pas dans une telle zone frontière de température pour laquelle l'autorégulation de CdSe en mode ALE change brusquement. La figure 2.17 présente les

mesures de relaxation de CdSe sur ZnSe en fonction de la température. Ces mesures ont été effectuées à la suite sur le même échantillon. A chaque température, une trentaine de cycles ALE CdSe ont été effectués. Entre chaque couche de CdSe, nous avons fait croître environ 40nm de ZnSe. La température de croissance de CdSe a été changée à chaque mesure, de 20°C en 20°C, en descendant de 280°C à 180°C. Pour vérifier que nos dernières mesures avaient encore du sens, malgré la relaxation de plusieurs couches CdSe dans l'échantillon, nous avons refait la mesure à 280°C en fin de série. Nous voyons que pour les deux mesures effectuées à 280°C, en début et en fin de série, nous trouvons une relaxation après le 6^{ème} cycle ALE. Les mesures effectuées à plus basse température sont donc fiables. Ces mesures nous montrent que la relaxation intervient à partir du 7^{ème} cycle pour des température supérieures ou égales à 240°C. A 220°C, nous voyons que la relaxation a lieu après le 5^{ème} cycle et, pour des températures inférieures ou égales à 200°C, la relaxation intervient au bout du 4^{ème} cycle. Ceci montre qu'entre 240°C et 200°C, l'autorégulation passe de 0.5 MC/cycle à environ 0.75 MC/cycle (l'épaisseur critique de CdSe ne change pas beaucoup avec la température et reste de l'ordre de 3 monocouches [122]). La régulation reste à environ 0.75 MC/cycle jusqu'à 180°C.

La figure 2.18 présente deux modèles atomiques expliquant une autorégulation à 0.5 MC/cycle et 0.75 MC/cycle en mode de croissance ALE du CdSe. Ces modèles sont similaires à ceux présentés par B.Daudin et al. [104, 138] qui expliquent des autorégulations à 0.5 ou 1 MC/cycle pour la croissance en mode ALE de ZnTe et CdTe. Ils expliquent en particulier la possibilité d'avoir une autorégulation à 1MC/cycle par la formation de trimères de tellure à la surface, sous flux de tellure. Cependant, D.Martrou et al. [139, 140, 141] montrent par des images de microscopie à effet tunnel sous ultra-vide que, dans le cas d'un taux de couverture sous tellure supérieur à 1, la fraction de monocouche de tellure excédentaire est liée à la présence sur la surface de dimères Te_2 physisorbés. Ainsi, la régulation à 0.75 MC/cycle dans le cas de l'ALE de CdSe pour des températures inférieures à 220°C pourrait être due à la présence en surface de molécules Se_2 physisorbées et un taux de couverture $\Theta = 1.25$ en sélénium. Lors de l'exposition au cadmium, le taux de couverture de la surface en sélénium permet alors d'incorporer 0.75 monocouches de cadmium.

Pour faire croître la couche de CdSe, avant de chercher à induire la formation d'îlots, nous avons donc choisis une température de croissance de 280°C de manière à avoir une autorégulation à 0.5MC/cycle. Nous avons commencé par essayer d'induire une transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe obtenues au bout de 6 cycles ALE.

2.2.2 Transition d'une couche contrainte de CdSe sur ZnSe par utilisation de sélénium amorphe

Pour induire la transition 2D-3D d'une couche contrainte de CdSe, nous avons d'abord essayé d'effectuer des recuits sous sélénium, comme préconisé dans la littérature [123, 126]. La procédure consiste alors à faire un recuit d'une vingtaine de minutes sous sélénium à 340°C après la croissance de 3 monocouches de CdSe. Cette procédure a bien des effets sur le diagramme de diffraction RHEED : des modulations d'intensité apparaissent le long des tiges de diffraction, ce qui montre que la surface devient partiellement 3D (Figure 2.19). Cependant, l'effet n'est ni très marqué ni très reproductible : pour beaucoup de tentatives aucun changement notable n'est observé. La transition n'étant ni très marquée ni reproductible par l'utilisation de recuits, cette méthode semble peu fiable pour l'obtention de boîtes quantiques.

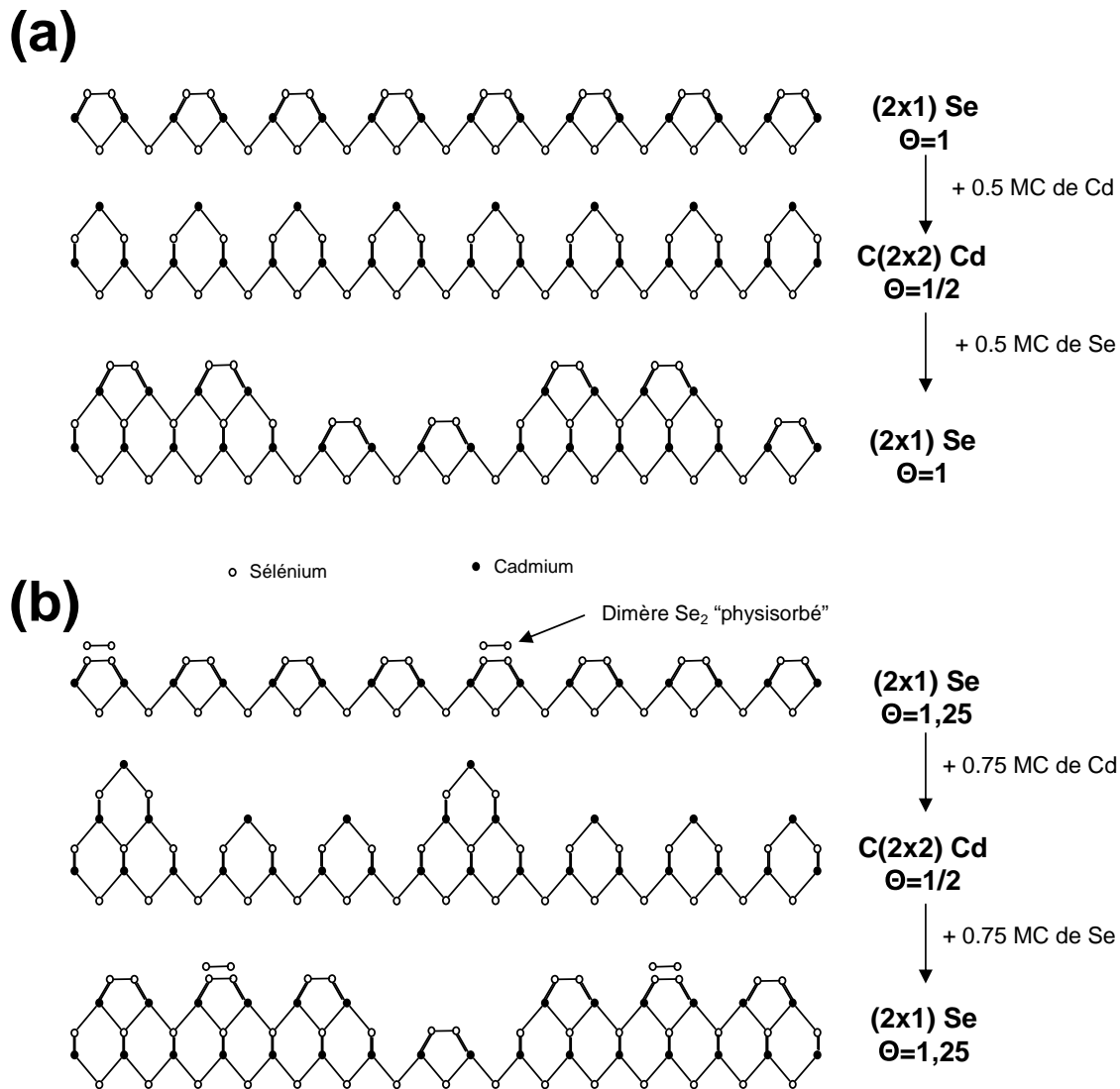


FIG. 2.18 – a) Modèle atomique expliquant une autorégulation à 0.5 MC/cycle de la croissance de CdSe en mode ALE (températures de croissance supérieures à 240°C). b) Modèle atomique expliquant une autorégulation à 0.75 MC/cycle de la croissance de CdSe en mode ALE du fait de dimères de Se_2 physisorbés sur la surface pendant l'exposition au sélénium (températures de croissance inférieures à 220°C).

Nous avons donc cherché à utiliser une autre technique. Nous nous sommes inspirés d'une méthode utilisée pour l'obtention de boîtes quantiques CdTe. Tinjod et al. [119] rapportent la formation de boîtes quantiques caractérisées par une transition RHEED 2D-3D très marquée par utilisation d'un dépôt de tellure amorphe à basse température. Nous avons donc essayé d'utiliser la même procédure pour une couche de CdSe en utilisant cette fois un dépôt de sélénium amorphe. Après la croissance de 3 monocouches de CdSe, l'échantillon est refroidi sous vide en dessous de 0°C. La surface est alors exposée à un flux de sélénium qui se dépose de manière amorphe. Le diagramme de diffraction RHEED disparaît alors en quelques dizaines de secondes. Nous laissons la surface sous flux de sélénium pendant 20 minutes. Pour évaporer le sélénium, l'échantillon est ensuite chauffé sous vide à 280°C. Le

diagramme de diffraction RHEED réapparaît, très ponctué à une température de l'ordre de 200°C. La figure 2.19 compare les transitions observées au RHEED dans le cas de l'utilisation d'un recuit sous sélénium et dans le cas d'utilisation de sélénium amorphe. Nous voyons que cette nouvelle étape dans la procédure de croissance exhorte considérablement la formation d'une surface 3D. L'effet est de plus très reproductible quand 3 monocouches de CdSe sont utilisées. La figure 2.19 montre aussi que nous sommes capables de revenir à une surface parfaitement 2D par encapsulation des îlots avec 40 nm de ZnSe. Les effets de l'encapsulation seront discutés au paragraphe 2.5.

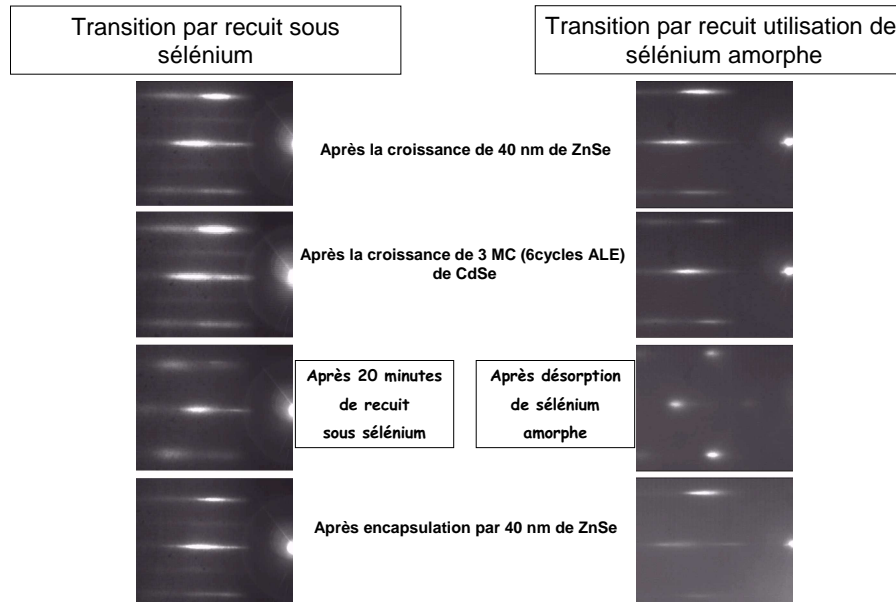


FIG. 2.19 – Évolution du diagramme de diffraction RHEED pendant la croissance de deux échantillons de boîtes quantiques CdSe/ZnSe en utilisant deux méthodes différentes pour induire la transition 2D-3D : soit par recuit sous sélénium à 340°C (images de droite), soit par utilisation de sélénium amorphe (images de gauche).

Nous avons aussi essayé d'induire une transition 2D-3D de couches moins épaisses de CdSe, pour essayer de jouer ainsi sur la taille et la densité des boîtes. La figure 2.20 compare le diagramme RHEED avant dépôt et après dépôt suivi de redésorption de sélénium amorphe dans les cas de tentatives de transition de couches de CdSe de 2 et de 2.5MC d'épaisseur, obtenues respectivement par la croissance de 4 et 5 cycles ALE. Il apparaît que pour ces épaisseurs, la surface reste bidimensionnelle. En tout cas, l'effet du sélénium amorphe sur la surface n'est pas décelable au RHEED. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 2.3.2.

2.3 Caractérisations AFM de surfaces de CdSe et ZnSe

Nous avons effectué des caractérisation AFM sous ultravide et à l'air des surfaces CdSe obtenues après sublimation du sélénium amorphe, ainsi que des surfaces ZnSe de référence. Ces caractérisations permettent de visualiser l'effet du sélénium amorphe sur une surface CdSe et d'étudier la transition 2D-3D. Des morphologies de surfaces différentes sont observées suivant les conditions de croissance utilisées et l'épaisseur de CdSe utilisée. Nous

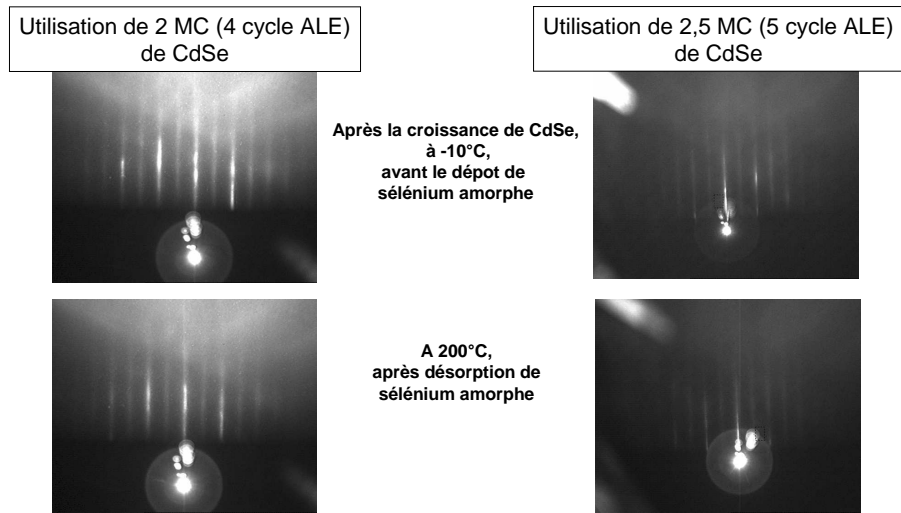


FIG. 2.20 – Évolution du diagramme de diffraction RHEED pour deux échantillons pour lesquels nous avons tenté d'induire la transition 2D-3D par dépôt de sélénium amorphe sur une couche contrainte de CdSe. Les épaisseurs de CdSe utilisées sont respectivement de 2 et de 2.5 monocouches. Nous voyons que l'énergie élastique emmagasinée n'est pas suffisante pour que la transition se produise.

verrons aussi que la source de sélénium utilisée peut jouer sur la forme des îlots obtenus (nous avons utilisé une cellule à effusion classique ou cellule cracker).

Nous commencerons par étudier la formation des îlots élaborés dans les conditions de croissance standard (utilisation d'une cellule à effusion comme source de sélénium) et optimisées (avec un tampon de GaAs). Nous étudierons aussi l'évolution de la transition 2D-3D en fonction de la quantité de CdSe déposée. Nous verrons ensuite comment la forme des îlots obtenus par transition d'une couche contrainte de CdSe peut changer en fonction de la configuration du bâti.

2.3.1 Îlots obtenus par utilisation de sélénium amorphe

La plupart des caractérisations AFM ont été effectuées à l'air en "mode tapping". Effectivement, les caractérisations AFM sont plus simples à réaliser que sous ultra-vide. Les caractérisations à l'air ont été réalisées moins d'une heure après que les échantillons aient été sortis de l'ultra-vide pour minimiser l'effet de l'exposition à l'atmosphère et nous n'avons pas décollé les échantillons des molyblocs pour ne pas avoir à les chauffer. Dans ces conditions, la surface n'a pas le temps de beaucoup évoluer après sa sortie de l'ultra-vide, le temps caractéristique d'évolution d'une surface CdSe exposée à l'air étant de l'ordre du jour [142, 143]. Des images effectuées sur le même échantillon, sous ultra-vide et après 24 heures d'exposition à l'air nous permettrons aussi de justifier la validité des résultats obtenus à partir d'images AFM effectuées à l'air.

La figure 2.21 présente les images AFM effectuées à l'air sur un échantillon après la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe. Nous présentons les images en vue plane et en trois dimensions. Pour cet échantillon, la source de sélénium est une cellule à effusion, les procédures de croissance et de transition 2D-3D étant strictement identiques à celles décrites au paragraphe 2.2.2. Nous voyons que la

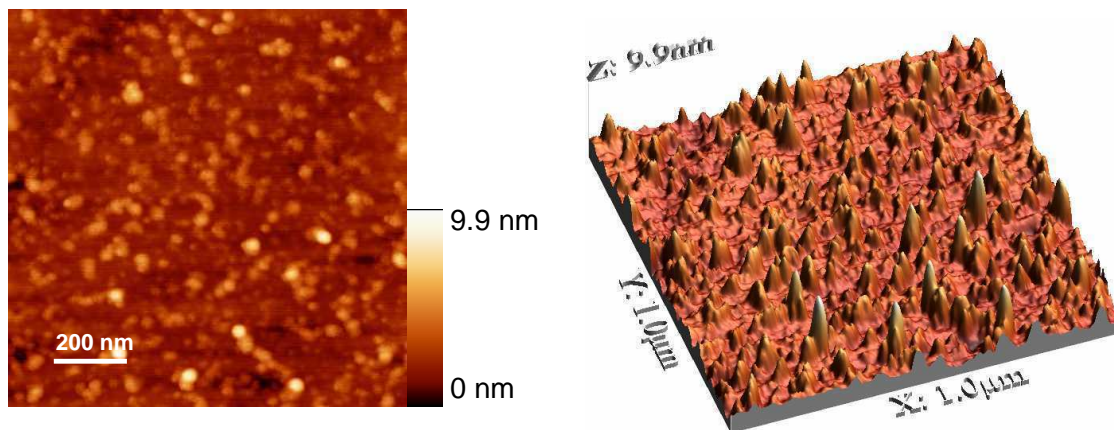


FIG. 2.21 – Image AFM obtenue à l’air en mode tapping sur un échantillon après la transition de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe. La source de sélénium utilisée était une cellule à effusion.

transition 2D-3D observée au RHEED correspond bien à la formation d’îlots. La forme et la densité des îlots ne dépend pas de la position sur l’échantillon. Ceci est dû au fait que l’épaisseur de la couche CdSe déposée est bien homogène car nous utilisons l’ALE comme mode de croissance. Les îlots ont une forme circulaire et ont un diamètre (typiquement 40 nm) beaucoup plus important que leur hauteur (typiquement 2nm). Si le rapport d’aspect de îlots est conservé après encapsulation, on peut donc penser que l’énergie d’émission des boîtes ainsi formées sera fixée par leur hauteur, alors que leurs dimensions latérales fixeront l’écart du niveau fondamental (niveau s) aux niveaux excités (niveaux p, d,...).

Sur une image de $1\mu\text{m}^2$, on compte 250 îlots, ce qui nous donne une densité de $2,5 \cdot 10^{10}$ îlots/ cm^2 . Cette densité sera comparée dans le chapitre suivant à celle qu’on peut estimer en optique avec des expériences de micro-photoluminescence. La figure 2.22 présente les statistiques effectuées sur 240 îlots de cet échantillon dont on a mesuré le diamètre et la hauteur (le diamètre des îlots a été mesuré à leurs bases). Des ajustement gaussiens ont été effectués sur ces statistiques. La hauteur moyenne de îlots est de $2.2 \text{ nm} \pm 1.7 \text{ nm}$. Nous verrons au chapitre suivant que l’émission d’un ensemble de boîtes est typiquement centrée à une énergie de l’ordre de 2.4 eV. Un calcul simple de niveaux d’énergie dans un puits quantique nous donne par ailleurs une énergie d’émission de 2.05 eV pour des boîtes CdSe/ZnSe de 2.2 nm de hauteur. Cette comparaison nous montre que des phénomènes d’inter-diffusion ou de re-désorption d’une partie du cadmium déposé interviennent lors de l’encapsulation. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 2.5. Nous trouvons aussi un facteur de forme $\frac{\text{hauteur}}{\text{diamètre}} = 0.06 \pm 0.033$. On peut supposer que ce rapport de forme est du même ordre de grandeur que celui des boîtes quantiques obtenues par encapsulation. Nous nous en servirons pour estimer la distance en énergie du niveau fondamental aux niveaux excités. A partir du volume intégré des îlots, nous estimons aussi que sur les trois monocouches de CdSe, une seule s’est réorganisée pour former des îlots. Nous pouvons alors évaluer l’épaisseur de la couche de mouillage à 2 monocouches.

Nos images AFM indiquent que nous avons induit une transition Stranski-Krastanov (SK) par utilisation de sélénium amorphe. Cette transition se caractérise par l’apparition d’îlots cohérents sur une fine couche de mouillage. Ces îlots permettent de relaxer élasti-

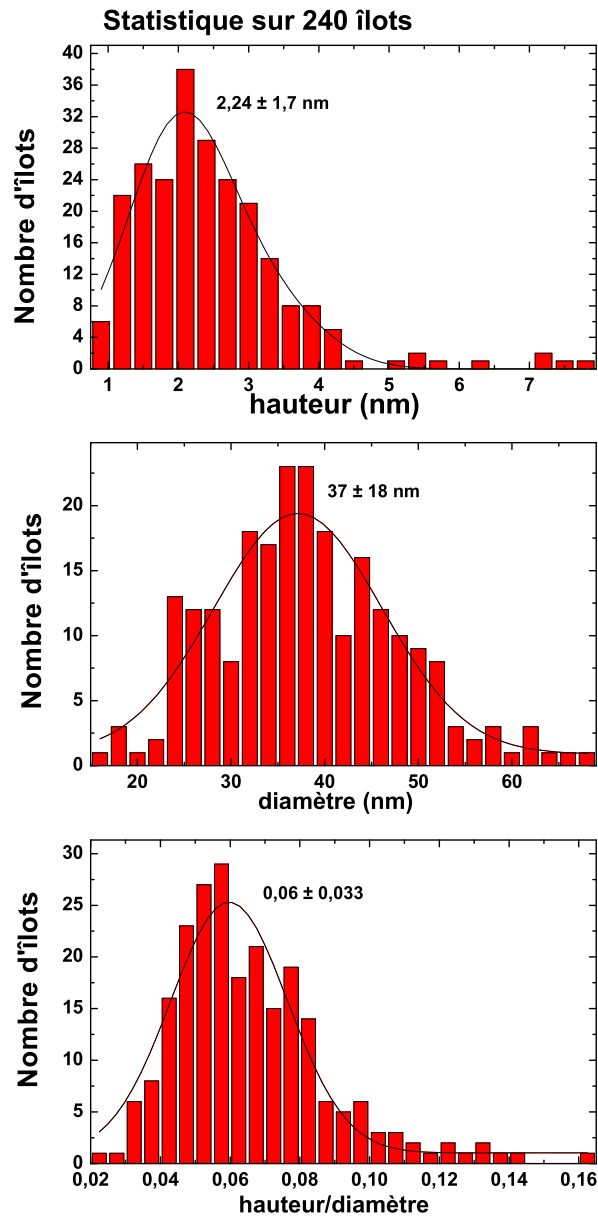


FIG. 2.22 – Statistiques sur les dimensions d'îlots obtenus par transition de 3 MC de CdSe contraint sur ZnSe par utilisation de sélénium amorphe. Ces statistiques ont été effectuées sur 250 îlots.

quement, c'est à dire sans formation de dislocations, une partie de la contrainte par leurs faces libres dont le paramètre de maille tend à retrouver sa valeur d'équilibre. La transition SK fut clairement observée en 1985 lors de la croissance d'InAs sur GaAs par Goldstein et al. [7]. Dans le cas de l'épitaxie d'InAs sur GaAs, cette transition apparaît spontanément. Ce n'est pas le cas pour les matériaux II-VI. Les paramètres entrant en jeu dans cette transition ont été bien décrits par Tinjod et al. [120, 144]. Dans le cas des matériaux II-VI, ils expliquent que la transition SK doit être induite par un changement d'énergie de surface lors d'un traitement spécifique tel que le dépôt et la redésorption de sélénium amorphe pour

la formation d'îlots CdSe sur ZnSe.

2.3.2 Surfaces obtenues après désorption de sélénium amorphe sur des couches de CdSe d'épaisseurs inférieures à 3 monocouches : observation d'instabilités de Grinfeld ?

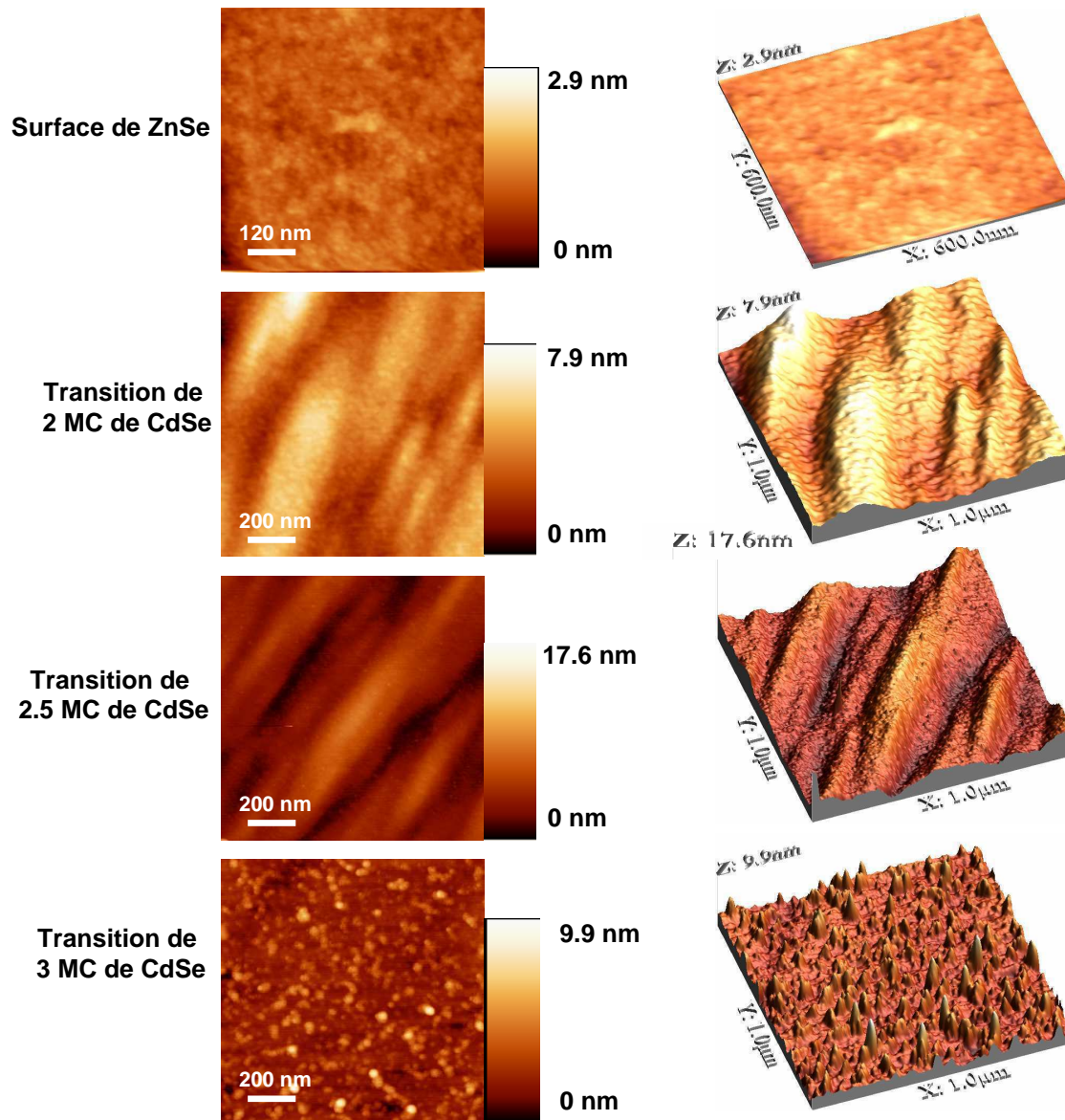


FIG. 2.23 – Images AFM obtenues à l'air en mode tapping sur quatre échantillons : le premier constitué uniquement d'une couche de ZnSe et les trois autres obtenus après la transition respectivement de 2 monocouches, de 2.5 monocouches et de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe. La source de sélénium utilisée était une cellule à effusion classique. L'échelle en z des images en trois dimensions ont été ajustées pour que les quatre images soient directement comparables et rendent compte de manière identique de la topographie de la surface.

Nous avons caractérisé à l'air les surfaces de CdSe obtenues après avoir tenté d'induire la transition 2D-3D de 2 monocouches et de 2.5 monocouches de CdSe contraint sur ZnSe par utilisation du sélénium amorphe. La figure 2.23 compare les images AFM obtenues à l'air entre quatre échantillons : un uniquement constitué d'une couche de ZnSe et trois autres obtenus après avoir tenté de faire transiter respectivement 2, 2.5 et 3 monocouches de CdSe contraint sur ZnSe par utilisation de sélénium amorphe. Pour les images en trois dimensions, les échelles en z ont été ajustées de sorte que les trois images soient directement comparables.

Comme montré au paragraphe 2.2.2, nous n'avons pas observé la transition 2D-3D au RHEED sur des échantillons pour lesquels 2 et 2.5 monocouches de CdSe ont été déposées. Les images AFM révèlent cependant pour de tels échantillons des surfaces qui ne sont pas planes mais qui présentent des ondulations d'environ 10 nm de hauteur sur des périodes d'environ 200 nm. Le fait que nous n'ayons pas observé la transition 2D-3D au RHEED s'explique en calculant la longueur d'onde de De Broglie des électrons utilisés pour la caractérisation RHEED : $\lambda_{DB} = \frac{hc}{E}$, h étant la constante de Plank, c la vitesse de la lumière et E l'énergie des électrons générés par le canon à électrons RHEED. Les électrons étant accélérés à une énergie de 30 kV, nous trouvons une longueur d'onde de De Broglie $\lambda_{DB}=0,4 \text{ \AA}$. Ainsi, le diagramme de diffraction RHEED est sensible à des échelles de variation de l'ordre du nanomètre. Cet outil est en particulier tout à fait approprié pour sonder la formation d'îlots dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Par contre, si la topographie de la surface évolue continuellement sur des échelles de 250nm, le RHEED n'en rend pas compte.

Plus précisément, la comparaison avec la surface de ZnSe nous montre l'effet du sélénium amorphe sur une couche contrainte de CdSe : même si l'épaisseur de CdSe n'est pas suffisante pour former des îlots, l'utilisation du sélénium amorphe a pour effet de déformer la surface, la déformation augmentant avec l'épaisseur de CdSe utilisée : l'amplitude de variation suivant z est d'environ 8 nm quand 2 MC de CdSe sont utilisées, alors qu'elle est de 17 nm quand 2.5 MC de CdSe sont utilisées. De tels états de surfaces dus à l'utilisation de tellure amorphe sur des surfaces de CdTe ont déjà été rapportés [70, 145]. Ainsi, L.Marsal et al. présentent des images AFM obtenue après désorption de tellure amorphe sur des couches de CdTe contraintes sur ZnTe. Ils observent des terrasses de 10nm x 500nm quand 3 monocouches de CdTe sont utilisées et la formation d'îlots quand 6.5 monocouches de CdTe sont utilisées. Pour ce système, l'épaisseur critique de CdTe sur ZnTe est de 6.5 monocouches. Dans notre cas, nous avons effectué des caractérisations pour une épaisseur de CdSe beaucoup plus proche de l'épaisseur critique pour la formation des îlots. Nous voyons en particulier qu'il y a un changement abrupte de comportement vis à vis du sélénium amorphe entre 2.5 et 3 monocouches de CdSe.

Il semble donc que le processus de relaxation des contraintes suite à la désorption du sélénium amorphe peut se manifester de deux manières différentes : nous avons vu que pour trois monocouches de CdSe, le sélénium amorphe induit une transition de type SK. Pour des épaisseurs inférieures ou égales à 2.5 monocouches, les ondulations observées peuvent être liées à un phénomène connu sous le nom d'instabilités de Grinfeld, qui correspond à la relaxation de l'énergie élastique sous la forme d'une instabilité de surface. Asaro et Tiller dans les années 70, puis Grinfeld dans les années 80 formalisèrent le changement de la morphologie de surface sous l'effet de la contrainte. Srolovitz [146] appliqua ce formalisme au cas d'un solide semi-infini. L'instabilité de surfaces sous l'effet de contraintes a ensuite été intensivement étudiée et l'approche de Grinfeld approfondie. Pour trouver des ordres de grandeurs, nous utiliserons les descriptions données par Srolovitz [146] et par Nozière [147].

Le résultat principal est l'existence d'une longueur d'onde critique λ_0 au-delà de laquelle l'interface est instable par rapport à une perturbation sinusoïdale d'amplitude arbitraire. Ce processus nécessite un moyen de transport de matière, qui peut être fourni par exemple par la diffusion de surface. Dans notre cas, nous voyons que l'amplitude des ondulations est très supérieure à l'épaisseur de la couche de CdSe. On peut donc supposer que le transport de matière fait aussi intervenir une ségrégation entre le CdSe et le ZnSe. Comme les ondulations apparaissent suite à l'utilisation du sélénium amorphe, on peut aussi supposer que le sélénium amorphe favorise le transport de matière.

En considérant que la surface du cristal est un plan perpendiculaire à la direction z de croissance, avec une petite modulation :

$$\delta z = h * \cos(qx) \quad (2.3)$$

et d'après des considérations sur l'énergie libre du cristal, Nozière [147] montre que la longueur d'onde critique au-delà de laquelle la perturbation peut se développer vaut dans le cas d'une contrainte uniaxiale σ :

$$\lambda_0 = 2\pi \frac{E}{1 - \nu^2} \frac{\gamma}{\sigma^2} \quad (2.4)$$

E et ν étant respectivement le module de Young et le coefficient de poisson du matériau et γ sont énergie de surface. L'énergie libre est alors minimale pour :

$$\lambda_{min} = 4\pi \frac{E}{1 - \nu^2} \frac{\gamma}{\sigma^2} \quad (2.5)$$

La contrainte est donnée par le désaccord de maille δa entre CdSe et ZnSe :

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \frac{\delta a}{a_{ZnSe}} \quad (2.6)$$

Dans notre cas, l'énergie de surface entrant en jeu est celle d'une surface CdSe terminée sélénium, reconstruite (2x1). La valeur de cette énergie de surface n'est pas connue. Les matériaux II-VI ont une ionicité plus importante que les matériaux III-V. Ainsi, l'énergie de surface de CdSe sera plus grande que celle de GaAs. L'ordre de grandeur de l'énergie de surface est le Joule par m². Pour GaAs (110), Messmer et al. [148] déterminent une énergie de surface de 0.86 J/m² par des expériences de clivage de monocristaux. Moll et al. [149] calculent pour une surface GaAs (001) reconstruite (4x2) des énergies de surface de l'ordre de 0.7 J/m².

En prenant $\nu_{CdSe} = 0.38$ [112] et $E = 40$ GPa [33] et en considérant $\gamma > 0.9$ J/m², nous trouvons $\lambda_{min} > 25$ nm. Cette valeur est inférieure à la périodicité des oscillations que nous observons et qui est de l'ordre de 150 nm. Cependant, ces modèles sont approximatifs, car ils supposent une contrainte uniaxiale alors que nous sommes ici dans le cas d'une contrainte biaxiale non isotrope. De plus, le fait de déposer du sélénium amorphe doit augmenter la ionicité de la surface et donc l'énergie de surface. Une étude théorique plus poussée serait nécessaire pour bien comprendre le phénomène observé. Il serait aussi intéressant de réaliser des expériences complémentaires. En particulier, il serait intéressant de voir comment évolue la surface ondulée obtenue par utilisation de sélénium amorphe sur 2.5 monocouches de CdSe si l'on épitaxie une demi monocouche supplémentaire après la transition.

Nous n'avons pas traité le cas d'épaisseurs entre ces deux valeurs, car nous effectuons la croissance de CdSe en mode ALE (la croissance ALE est régulée à 0.5 MC/cycle). Il serait

maintenant intéressant de déterminer précisément l'épaisseur critique pour la formation des îlots, en s'inspirant de méthodes ayant déjà été utilisées dans le cas des boîtes quantiques InAs/GaAs [150]. Pour ce faire, la couche de CdSe devra être élaborée en MBE, avec un échantillon en dehors de l'axe des cellules. On pourra ainsi épitaxier une couche de CdSe avec un gradient d'épaisseur et regarder précisément pour quelle épaisseur il y a formation d'îlots. On peut en particulier espérer avoir des densités de boîtes très faibles pour des épaisseurs proches de l'épaisseur critique pour la formation des îlots.

2.3.3 Influence de la configuration du bâti de croissance sur la formation des îlots

Pendant quelques mois, nous avons utilisé une cellule craker de sélénium à la place d'une source à effusion. Dans le cas d'une cellule craker, le flux n'est plus contrôlé par la température d'une charge que l'on chauffe. Le sélénium est maintenu sous forme vapeur dans un réservoir maintenu à température constante, le flux étant alors contrôlé par l'ouverture d'une vanne pointeau. Avant d'être envoyées sur la surface, les molécules issues du réservoir passent dans un compartiment à plus haute température. Il se trouve que nous avons eu la possibilité d'effectuer des images AFM sous ultra-vide pendant cette période où nous utilisons la cellule craker. La plupart des images que nous présenterons dans ce paragraphe ont donc été effectuées sous ultra-vide. Nous verrons que la procédure est alors beaucoup plus compliquée que pour effectuer des caractérisations à l'air. Nous en profiterons pour comparer des images effectuées à l'air et sous ultra-vide sur le même échantillon pour montrer la validité de toutes les autres caractérisations AFM effectuées à l'air.

La figure 2.24 présente différentes images AFM obtenues sous ultra-vide en mode contact. Nous comparons sur cette figure deux surfaces. La première surface (Figure 2.24 a)) est une surface de ZnSe pour un échantillon élaboré avec un tampon de GaAs et constitué uniquement d'une couche de 40 nm de ZnSe sur GaAs. L'échantillon a été élaboré dans le bâti de croissance II-VI. Pour le transférer dans le bâti d'AFM sous vide, nous avons protégé la surface en déposant du sélénium amorphe pendant 20 minutes en dessous de 0°C. Le sélénium amorphe a été ensuite désorbé en chauffant l'échantillon sous vide dans le bâti équipé d'un AFM sous ultra-vide. Nous voyons sur ces images que les fluctuations d'épaisseur de la couche de ZnSe sont de l'ordre de la monocouche atomique. La taille caractéristique des terrasses atomiques observées est de 50nm.

La deuxième surface étudiée (figure 2.24 b)) correspond à une surface obtenue après la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe. Après la croissance de 40nm de ZnSe, 3 monocouches de CdSe ont été déposées à 280°C en effectuant 6 cycles ALE de CdSe. L'échantillon a alors été refroidi en dessous de 0°C et du sélénium amorphe a été déposé pendant 20 minutes. A ce stade, nous avons sorti l'échantillon du bâti de croissance pour le transférer dans le bâti équipé de l'AFM sous ultra-vide. Nous avons alors désorbé le sélénium amorphe en chauffant l'échantillon à 250°C. Le diagramme RHEED est réapparu vers 200°C, bien ponctué. Les terrasses atomiques visibles sur la surface de ZnSe sont encore présentes, mais nous distinguons bien les îlots qui se détachent du fond. Les îlots obtenus ont des dimensions différentes de ceux observés alors que nous utilisions une cellule à effusion. Ces îlots ont toujours une forme circulaire, mais ils sont beaucoup plus petits avec une hauteur typique de 0.5 nm et un diamètre typique de 20 nm.

La figure 2.25 présente une image AFM du même échantillon, effectuée sur une surface de 200nm par 200nm. Nous voyons sur cette image que les îlots ont tendance à se former par démouillage de la couche de CdSe, la matière s'accumulant par endroits au centre d'une

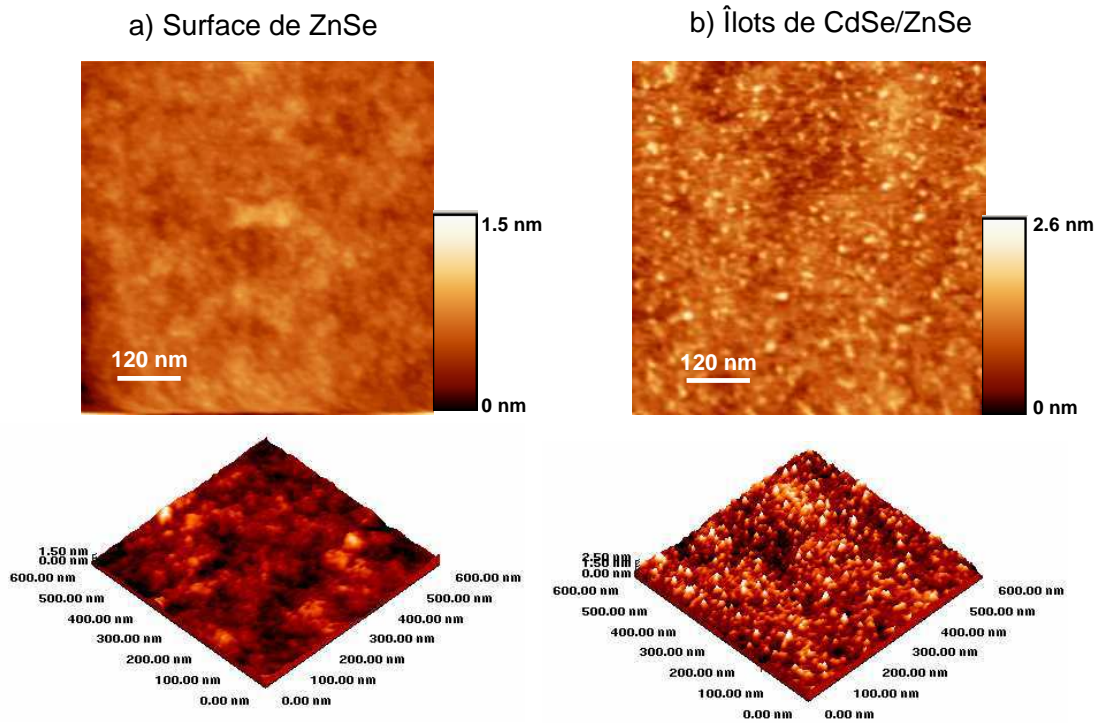


FIG. 2.24 – Images AFM obtenues sous ultra-vidé en mode contact pour deux surfaces différentes : a) surface d'une couche de 50 nm de ZnSe, pour un échantillon élaboré avec un tampon GaAs. b) surface après la transition de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe.

couronne creusée dans la couche de CdSe.

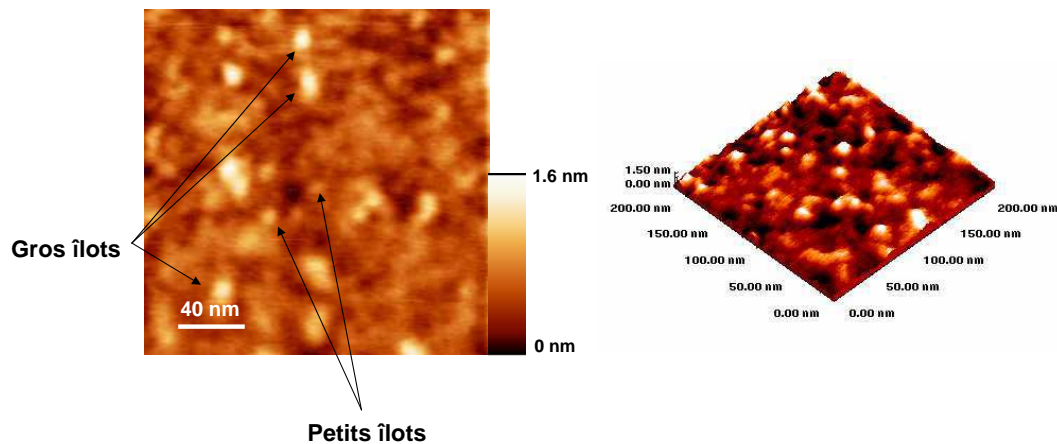


FIG. 2.25 – Image AFM 200nm x 200nm obtenue sous ultra-vidé en mode contact d'une surface après la transition de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe.

Nous voyons aussi que la densité a changé : nous pouvons l'estimer à 10^{11} îlots/cm². A partir du volume intégré des îlots, nous pouvons aussi estimer que, dans ce cas aussi, une seule monocouche sur les trois monocouches de CdSe utilisées a transité pour former

des îlots. La figure 2.26 présente les statistiques effectuées à partir des images AFM sur 300 îlots. Nous voyons que la hauteur des îlots présente une distribution bimodale : une centrée vers 5 Å et une autre vers 10.5 Å, de densité beaucoup plus faible. Cependant, des calculs simples de niveaux d'énergie dans un puits quantique nous montrent que des boîtes de CdSe dont la hauteur est inférieure à environ 6 Å (soit 2 MC) ne présentent pas de niveaux suffisamment confinés pour pouvoir émettre dans la gamme d'énergie typique de nos boîtes. Ainsi, les petits îlots ne conduiront pas à la formation de boîtes quantiques après encapsulation. Si nous ne comptabilisons que les îlots dont la hauteur est supérieure à 6 Å, leur densité chute à 8.10^9 îlots/cm².

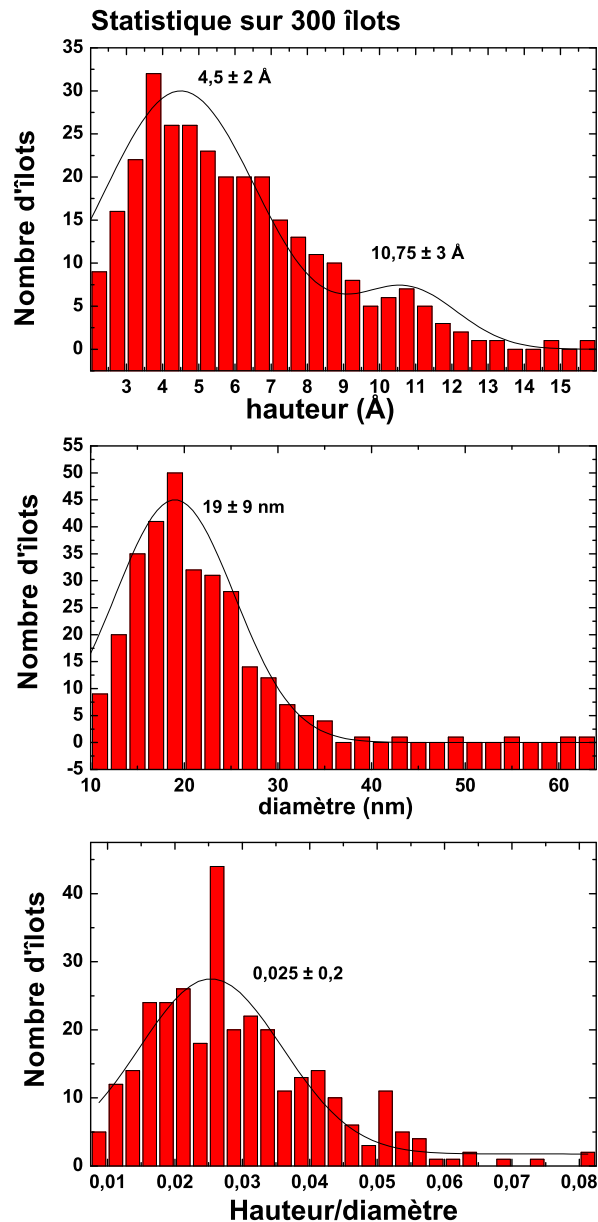


FIG. 2.26 – Statistiques sur les dimensions d'îlots obtenus par transition de 3 MC de CdSe contraint sur ZnSe, par utilisation de sélénium amorphe. Ces statistiques ont été effectuées sur 300 îlots.

Les différences observées sont peut-être dues au fait que lorsqu'on utilise une cellule cracker, le sélénium est sous une autre forme chimique que dans le cas où une cellule à effusion est utilisée. Effectivement, le sélénium arrive sur la surface sous forme moléculaire Se_2 ou Se_4 . Lorsqu'une cellule d'effusion est utilisée, la température de la charge est typiquement de 150°C . Dans le cas de la cellule cracker, le réservoir est maintenu à 240°C , le compartiment cracker par lequel passent les molécules avant d'être envoyées sur la surface étant de 550°C . On peut donc penser que les molécules issues de la cellule d'effusion sont principalement Se_4 , alors que celles issues du cracker sont Se_2 , voire des atomes de sélénium dissociés. Les interactions moléculaires entre la couche de sélénium amorphe et la couche de CdSe sont certainement différentes suivant la cellule utilisée, ce qui entraîne des transitions différentes.

Comparaison entre des images AFM obtenues à l'air et des images AFM obtenues sous ultra-vide

Cette campagne d'expérience pendant laquelle les caractérisations AFM pouvaient être effectuées sous ultra-vide a été l'occasion de regarder l'évolution d'une surface d'îlots de CdSe obtenue par utilisation de sélénium amorphe lorsque celle-ci est exposée à l'air.

L'évolution de surfaces CdSe à l'air a été rapportée plusieurs fois [151, 142, 143, 121, 152, 153]. Zhang et al. [151], ainsi que Lee et al. [142] et Merz et al. [143] observent en AFM à l'air la formation d'îlots de CdSe directement après la croissance de CdSe à des températures de l'ordre de 280°C , sans traitement spécifique de la surface. Les caractérisations AFM à l'air, effectuées juste quelques heures après la croissance, donnent des densités d'îlots de l'ordre de $2 \cdot 10^9$ îlots/ cm^2 , cette densité diminuant dans le temps. La taille des îlots observés évolue aussi. Le temps caractéristique d'évolution est de l'ordre du jour. Xin et al. [121], observent aussi la formation d'îlots de même densité et de même taille que Zhang, Lee, Merz et al. [151, 142, 143], en faisant croître la couche de CdSe à 350°C , toujours sans traitement spécifique après la croissance de CdSe. Les îlots observés à l'air ne sont pas stables et évoluent de manière similaire que dans le cas de Zhang, Lee, Merz et al. [151, 142, 143]. Hommel et al. [152] ont fait des observations similaires d'évolution d'îlots exposés à l'air. Dans leur cas, les îlots sont formés en MEE en introduisant de long arrêts sous vide, comme décrit dans la référence [127]. Immédiatement après leur croissance, ils déterminent une densité d'îlots de l'ordre de 10^9 îlots/ cm^2 , cette densité diminuant au cours du temps. Suemune [153] et al. ont aussi fait le même type d'observations sur des surfaces de CdSe directement élaborées sur GaAs. Par ailleurs, Kratzert et al. [154] ont montré par des mesures sous ultravide et à l'air, que les îlots formés par recuit sous sélénium suivant la méthode décrite dans la référence [123] sont stables dans le temps : Leur hauteur est comprise entre 1.5 et 3 nm, leur diamètre est d'environ 30 nm, leur densité est évaluée à $7 \cdot 10^{10}$ îlots/ cm^2 et n'évolue pas sur une période de 5 jours.

Ainsi, une stabilité des îlots CdSe différente est observée vis à vis de l'exposition à l'atmosphère, suivant le mode de croissance utilisé. On peut faire ressortir deux tendances : quand les surfaces CdSe sont observées directement après la croissance de CdSe, sans traitement spécifique, les îlots observés en AFM à l'air ont une densité très faible (de l'ordre de 10^9 îlots/ cm^2) et ne sont pas stables vis à vis de l'exposition à l'atmosphère. Par contre, quand la transition est induite après la croissance de CdSe par un traitement spécifique, tel qu'un recuit sous sélénium, la densité des îlots est plus importante ($7 \cdot 10^{10}$ îlots/ cm^2), du même ordre que celle que nous observons, et les îlots sont stables dans le temps et vis à vis d'une exposition à l'atmosphère. Cette différence est certainement due au fait que quand

la transition 2D-3D a été induite, une partie de la contrainte dans la couche de CdSe a relaxée pour former des îlots, ce qui n'est pas le cas quand aucun traitement n'est effectué après la croissance de CdSe. La couche de CdSe est alors instable et évolue dans le temps. Ces observations renforcent l'idée que dans nos systèmes, la transition Stranski-Krastanow doit être induite. Dans le cas où la couche CdSe est élaborée en MEE [152] sans traitement spécifique, les auteurs montreront même que les boîtes se forment en fait pendant l'encapsulation si celle-ci est effectuée en MEE [129, 128, 130] (cf. paragraphe 2.5).

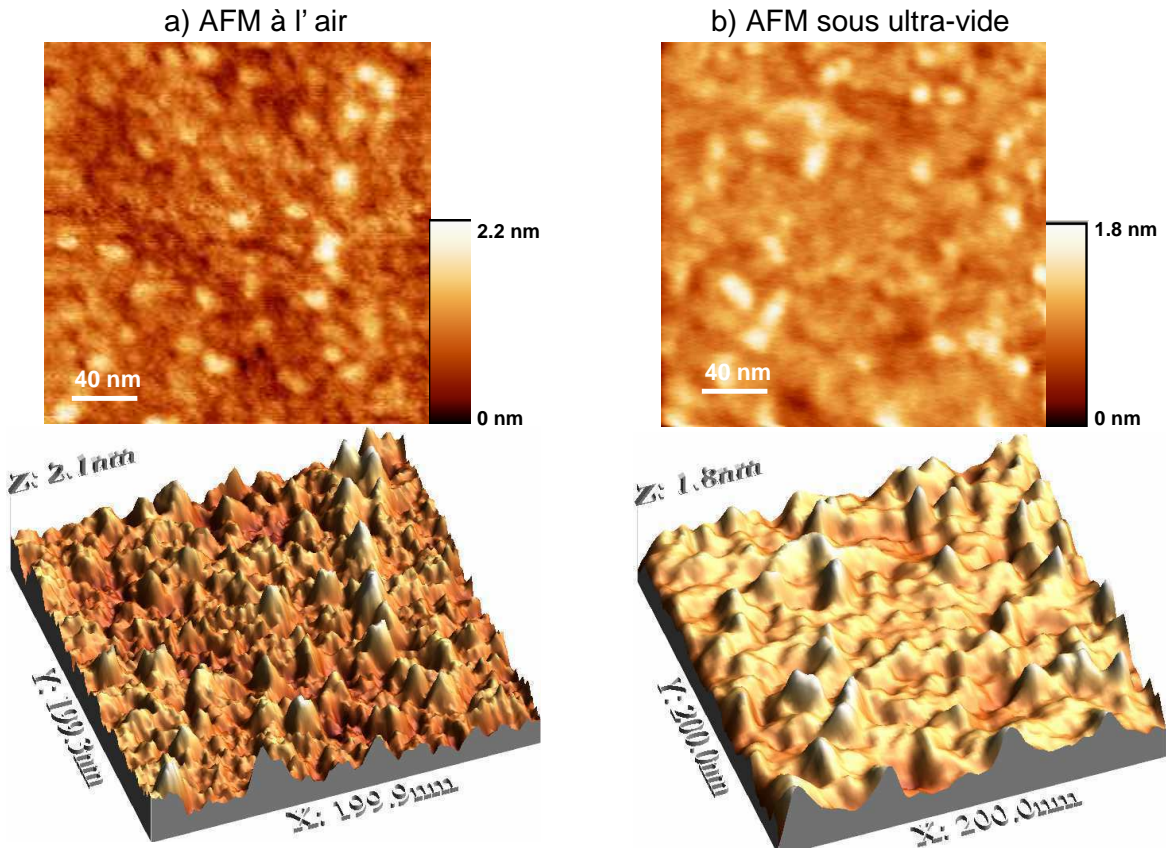


FIG. 2.27 – Images AFM obtenues sur le même échantillon, après transition d'une couche contrainte de 3 MC de CdSe sur ZnSe. a) Images obtenues à l'air en mode tapping b) Images obtenues sous ultra-vide en mode contact.

L'image 2.27 compare les images AFM obtenues à l'air et sous ultra-vide pour le même échantillon, obtenu avec une cellule cracker comme source de sélénium, après la transition d'une couche contrainte de 3 MC de CdSe par sélénium amorphe. Les images de gauche sont les images obtenues à l'air, environ 24 heures après que l'échantillon ait été sorti de l'ultra-vide. Celles de droite sont celles obtenues sous ultra-vide en mode contact, directement après désorption de la couche de sélénium amorphe. On note une différence entre les deux surfaces : les îlots observés à l'air sont légèrement plus gros. On trouve toujours une distribution bimodale en taille. Les gros îlots ont en moyenne 1.5 nm de hauteur pour 35 nm de diamètre. Les îlots de petite taille sont aussi plus gros : la distribution en hauteur est centrée vers 8,5 Å. Leur densité est aussi beaucoup plus importante : de l'ordre de 10^{12} îlots/cm². Ces différences sont certainement dues à une oxydation qui se produit quand la surface est mise

à l'air. Il a été effectivement rapporté qu'une couche d'oxyde allant jusqu'à une épaisseur de 2nm pouvait recouvrir des couches de $Zn_xCd_{1-x}Se$ [155, 122]. Dans notre cas, l'épaisseur de la couche d'oxyde est certainement plus faible, la surface n'ayant été mise à l'air que depuis 24 heures et seuls les résultats obtenus sur les petits îlots de 0.5 nm de hauteur étant sensiblement changés. La densité des gros îlots de hauteur supérieure au nanomètre reste la même, la couche d'oxyde faisant apparaître une rugosité du même ordre de grandeur que celle due aux petits îlots.

Ces observations tendent à montrer que notre procédure de croissance forme des îlots par relaxation des contraintes suivant un mode de croissance Stranski-Krastanov modifié : lors d'une exposition à l'air, la surface d'oxyde fait apparaître une rugosité, mais les îlots n'évoluent pas.

Les échantillons dont nous avons étudié les propriétés optiques ont été effectués avec utilisation d'une cellule de sélénium à effusion (une pollution dans le bâti pendant la période où nous utilisons la cellule cracker nous empêchait d'avoir de bonnes propriétés optiques). Nous n'avons malheureusement pas pu faire d'expérience d'AFM sous ultra-vide sur des échantillons obtenus avec une cellule d'effusion comme source de sélénium. Cependant, la taille typique des boîtes ainsi obtenues (de l'ordre de 3 nm de hauteur et 40 nm de diamètre) est largement supérieure à la rugosité qui apparaissait au bout de 24 heures d'exposition à l'air. Les images obtenues à l'air ayant été effectuées moins d'une heure après la sortie de l'ultra-vide nous pouvons supposer que la surface n'a pas eu trop le temps de s'oxyder. Cette étude nous permet donc de valider les résultats que nous tirons des images AFM effectuées à l'air.

2.4 Images TEM avant encapsulation

2.4.1 Image TEM de 3 monocouches de CdSe recouvertes de sélénium amorphe

Pour comprendre le processus de formation des îlots par utilisation de sélénium amorphe, il est intéressant de savoir à quel moment du procédé a lieu le transport de matière menant à une réorganisation de la couche de CdSe sous forme d'îlots. On peut en particulier se demander si il y a une évolution au moment où le sélénium amorphe est déposé. La figure 2.28 montre une photo TEM haute résolution qui a été prise après la déposition de sélénium amorphe sur 3 monocouches de CdSe contraint sur du ZnSe.

Sur cette photo, les trois monocouches proches de la surface correspondent au CdSe qui est contraint sur ZnSe. Effectivement, les rangées atomiques sont parfaitement alignées suivant l'axe de croissance. De plus, nous pouvons calculer le coefficient de poisson ν de CdSe à partir de la mesure des paramètres de maille dans le plan et perpendiculaire pour CdSe :

$$a_{CdSe} = a_{\parallel CdSe} + (a_{\perp CdSe} - a_{\parallel CdSe}) \left(\frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \quad (2.7)$$

D'après la mesure de l'épaisseur des trois monocouches de CdSe, nous trouvons $a_{\perp CdSe} = 6.46 \pm 0.05$ Å et, en mesurant l'épaisseur de trois monocouches de ZnSe, on trouve ici $a_{\parallel CdSe} = 5.7 \pm 0.05$ Å. De ces valeurs, nous calculons comme coefficient de poisson pour CdSe : $\nu_{CdSe} = 0.34 \pm 0.06$, ce qui est en bon accord avec la valeur de la littérature : $\nu_{CdSe} = 0.38$ d'après la référence [112] et $\nu_{CdSe} = 0.41$ d'après les valeurs de c_{11} et c_{12} de la référence [156].

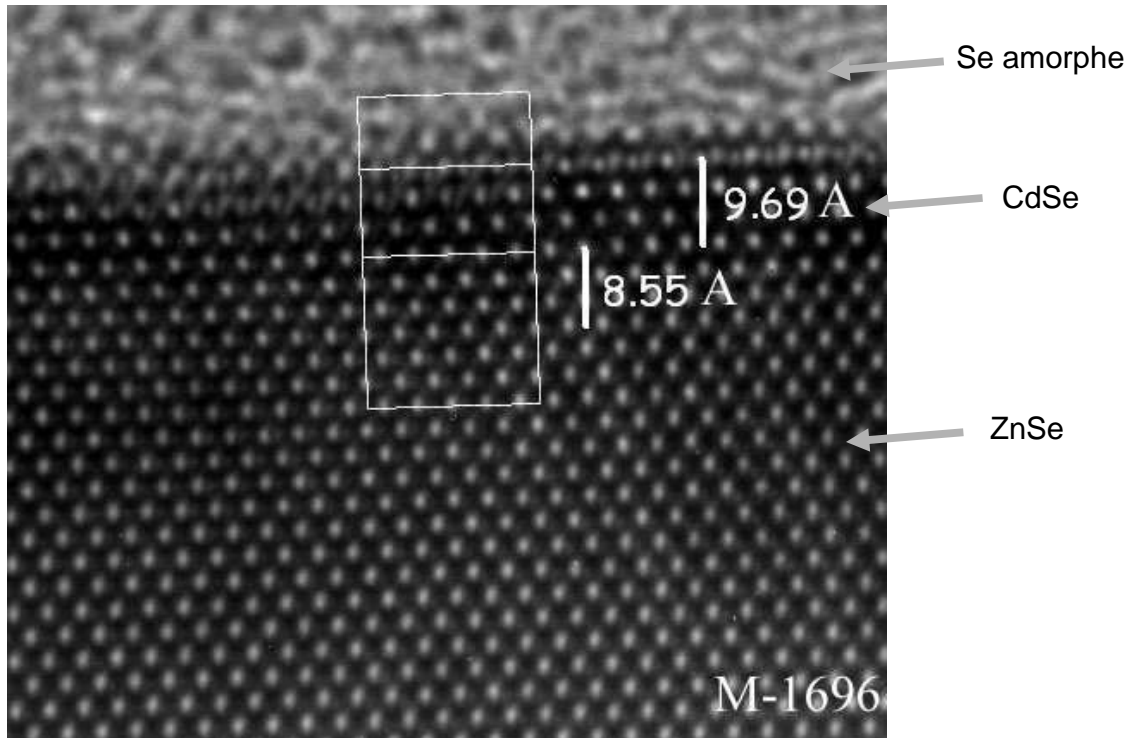


FIG. 2.28 – Image TEM haute résolution obtenue après dépôt de sélénium amorphe sur trois monocouches de CdSe contraintes sur ZnSe.

2.4.2 Image TEM après la formation des îlots de CdSe

La figure 2.29 montre une photo TEM haute résolution qui a été prise après avoir induit la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe. La surface a ensuite été protégée par un autre dépôt de sélénium amorphe avant de sortir l'échantillon de l'ultra-vide pour réaliser les images TEM. Nous voyons sur cette photo un îlot de CdSe bien défini de 20 nm de large et de 4 nm de haut. La formation des îlots a donc lieu pendant la désorption du sélénium amorphe. Des images réalisées avec un grossissement moins important montrent que les îlots sont séparés en moyenne d'environ 50 nm, ce qui est en bon accord avec les densités trouvées en AFM.

2.5 Encapsulation d'îlots de CdSe

L'influence de l'encapsulation dans la formation des boîtes a aussi été étudiée intensivement. Litvinov et al. [126] montrent par des images TEM que, dans le cas où la transition 2D-3D de la couche CdSe est obtenue par recuit sous sélénium, les effets d'interdiffusion pendant l'activation de la transition ainsi que pendant l'encapsulation en MBE ne sont pas importants.

Passow et al. [129, 128, 130] qui utilisent la méthode de Leonardi et al. [127] pour former des îlots de CdSe, c'est-à-dire le mode de croissance MEE à 280°C pour la croissance de la couche de CdSe, rapportent des effets différents dans la formation des boîtes quantiques, suivant que l'encapsulation s'effectue en MBE ou en MEE. En utilisant de long arrêts sous

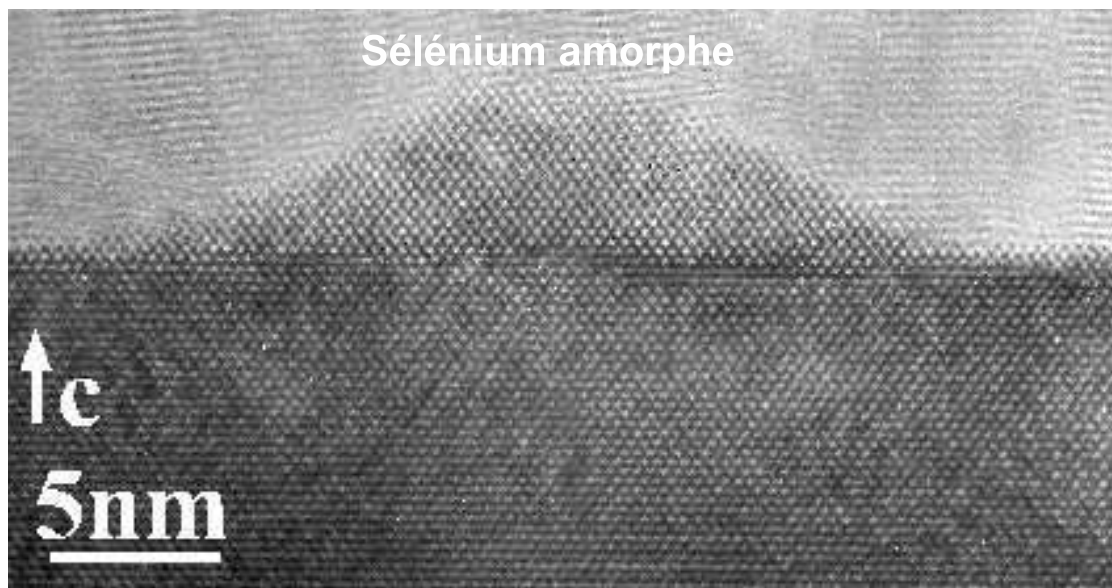


FIG. 2.29 – Image TEM haute résolution obtenue après la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe. La surface a été protégée par un autre dépôt de sélénium amorphe avant de sortir l'échantillon de l'ultra-vide.

vide en mode de croissance MEE, la transition 2D-3D est observée au RHEED quand plus que 2 monocouches de CdSe sont déposées. Après la croissance de CdSe, les auteurs effectuent l'encapsulation soit en MBE, soit en MEE. D'après les résultats présentés, la quantité de cadmium incorporée serait deux fois moindre dans le cas où l'encapsulation est effectuée en MEE. Ils déduisent de leurs mesures de TEM et de photoluminescence que dans le cas où l'encapsulation s'effectue en mode standard MBE, les structures obtenues sont des puits quantiques avec des fluctuations d'épaisseur et de composition, quelque soit l'épaisseur de CdSe utilisée. Dans le cas d'une encapsulation effectuée en MEE, ils observent la formation de boîtes quantiques avec des excitons localisés jusqu'à une température de 100K. La formation des boîtes est expliquée par une ségrégation exaltée par le mode de croissance MEE entre le zinc et le sélénium pendant les premières monocouches d'encapsulation. Cette ségrégation entraînerait une réorganisation du CdSe accompagnée de la désorption d'une partie du cadmium déposé. Les auteurs déduisent de leurs résultats que, malgré la transition 2D-3D observée, le mode de croissance Stranski-Krastanov ne se produit pas pendant la croissance de CdSe, les boîtes étant formées pendant l'encapsulation, si elle-ci est effectuée en utilisant le mode de croissance MEE[129]. Ces observations confirment la nécessité d'un traitement après la croissance de la couche de CdSe pour former des boîtes quantiques.

Des phénomènes de ségrégation induits par l'encapsulation ont aussi été observés par d'autres groupes. Ainsi, E.Kurtz et al. [134] qui induisent la formation des îlots par une exposition au soufre, observent que le diagramme de diffraction RHEED redevient 2D après la croissance d'une dizaine de monocouches seulement. Ils observent aussi que leur vitesse de croissance en MBE est plus grande en tout début d'encapsulation. Ils interprètent ces observations par une dissolution des îlots formés et un transport des atomes de cadmium vers le front de croissance.

Pour nos croissances, nous avons presque toujours fait croître le début de la deuxième

barrière ZnSe en mode ALE, car c'est le mode de croissance qui nous permettait d'obtenir la meilleure qualité cristalline de ZnSe. De plus, nous avons observé que pour une température de croissance de 280°C, ce mode de croissance nous permettait de récupérer une surface 2D au bout d'une dizaine de cycles ALE seulement. Ceci était un très bon point pour nous, car nous cherchions à obtenir les interfaces les plus planes possibles pour pouvoir déposer des miroirs afin d'intégrer les boîtes quantiques dans des cavités optiques de bonne qualité. Nous commencerons donc par présenter ce mode d'encapsulation (ALE à 280°C) et nous verrons ensuite l'influence de la température de l'encapsulation sur la forme et la teneur en cadmium des boîtes quantiques.

2.5.1 Encapsulation en mode ALE à 280°C

Évolution du diagramme RHEED

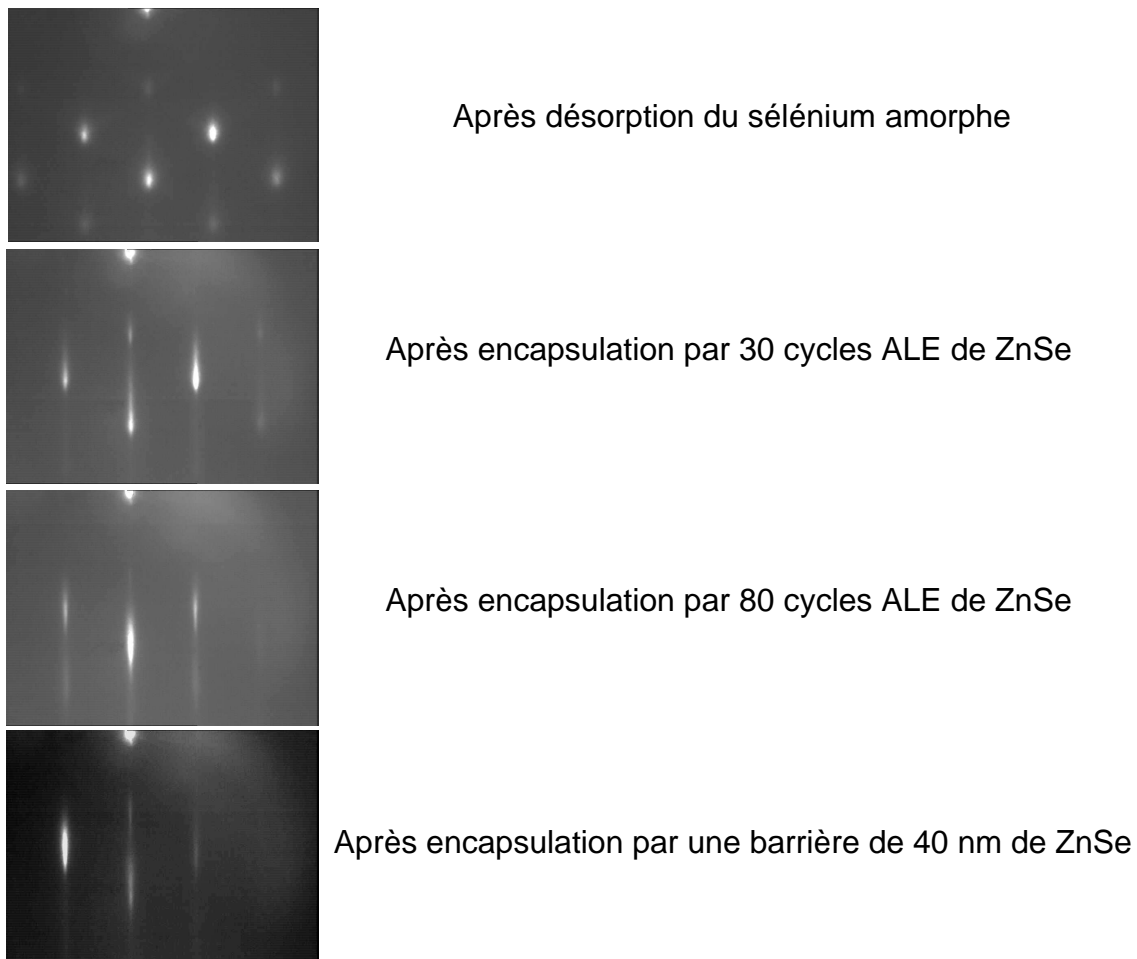


FIG. 2.30 – Évolution du diagramme RHEED après la transition de 3 monocouches de CdSe au cours de l'encapsulation en mode ALE à 280°C.

La figure 2.30 donne l'évolution du diagramme RHEED après la transition de 3 monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe au cours de l'encapsulation à 280°C par croissance de ZnSe en mode ALE. Après la réapparition du diagramme de diffraction

RHEED suite à la désorption du sélénium amorphe, notre procédure standard consistait à porter la température du substrat à 280°C sous vide pour commencer l'encapsulation. La première partie de la barrière était effectuée en commençant par faire au moins 80 cycles ALE de ZnSe. Un cycle consistait en une exposition de 10 secondes au zinc, 10 secondes sous vide, 10 secondes sous sélénium et enfin 10 secondes sous vide. Nous voyons sur la figure 2.30 que dans ces conditions, au bout de 30 cycles ALE de ZnSe nous avons récupéré un diagramme de diffraction RHEED presque 2D. Remarquons que 30 cycles ALE correspondent à la croissance de 15 monocouches de ZnSe, soit environ 4.2 nm de ZnSe. La hauteur de îlots formés lors de la transition par sélénium amorphe étant typiquement 2 nm, cette observation laisse à penser que lors de l'encapsulation à 280°C, les îlots ne sont pas juste recouverts de ZnSe, mais qu'un phénomène de migration de matière doit se produire, tendant à planifier la surface. Après la croissance d'environ 80 cycles ALE, le reste de la barrière est élaborée, toujours à 280°C, en alternant des phases de croissance en mode ALE avec de phases de croissance en MBE.

Cette procédure d'encapsulation a été la procédure utilisée pour quasiment tous nos échantillons, y compris ceux pour lesquels la transition 2D-3D avait été obtenue par un recuit sous sélénium.

Images TEM des boîtes quantiques

Tous les résultats de microscopie électronique à transmission présentés dans cette thèse ont été obtenus grâce à une collaboration avec Catherine Bougerol.

L'échantillon M1599, préparé en section transverse, a d'abord été observé en microscopie électronique à transmission conventionnelle. Cet échantillon est un échantillon de boîtes quantiques obtenu par encapsulation en mode ALE à 280°C après la transition de 3 monocouches de CdSe. La figure 2.31 montre une image en mode "dark-field" obtenue en sélectionnant la réflexion 002. Cette technique est la même que celle qui a été utilisée pour obtenir l'image 2.5 et a été décrite dans le paragraphe 2.1.1. Dans ces conditions, l'intensité de la réflexion 002 dépend fortement de la composition chimique et les zones de CdSe apparaissent plus sombre sur l'image que celles de ZnSe. Sur la figure 2.31, nous observons une interface CdSe/ZnSe rectiligne abrupte du côté de la deuxième barrière; par contre, la couche présente des fluctuations d'épaisseur du côté de la première barrière, avec un maximum d'environ 8 nm. Les boîtes de CdSe donnent l'impression de s'être inversées par rapport à ce qui a été observé en AFM.

La figure 2.32 présente une image haute résolution "off-axis" du même échantillon, obtenue en inclinant d'une dizaine de degrés autour de la direction [001] à partir de l'axe de zone [1-10]. Les plans (001) sont ainsi imagés avec un meilleur contraste qu'en axe de zone. Le contraste de cette image révèle une répartition non homogène du cadmium avec une partie plus riche en cadmium sur les bords des boîtes. Cependant, dans une telle image, le contraste est lié non seulement à la composition chimique mais aussi à l'épaisseur de l'échantillon, aux dommages liés à la préparation, à la contamination, aux défauts, aux contraintes... De plus, dans le cas d'un alliage ternaire CdZnSe de structure sphalérite, il a été montré qu'une inversion de contraste se produisait vers 41% de cadmium [157, 129].

Une étude complémentaire grâce à des images en Z-contraste (figure 2.33) a donc été effectuée. Dans ce cas, on utilise les électrons diffractés aux grands angles pour former l'image dont le contraste est alors très sensible au numéro atomique Z des atomes diffractant et beaucoup moins aux autres paramètres. La figure 2.33 confirme les résultats révélés par les images à haute résolution : le CdSe (en clair) forme un puits mince avec des boursouffures

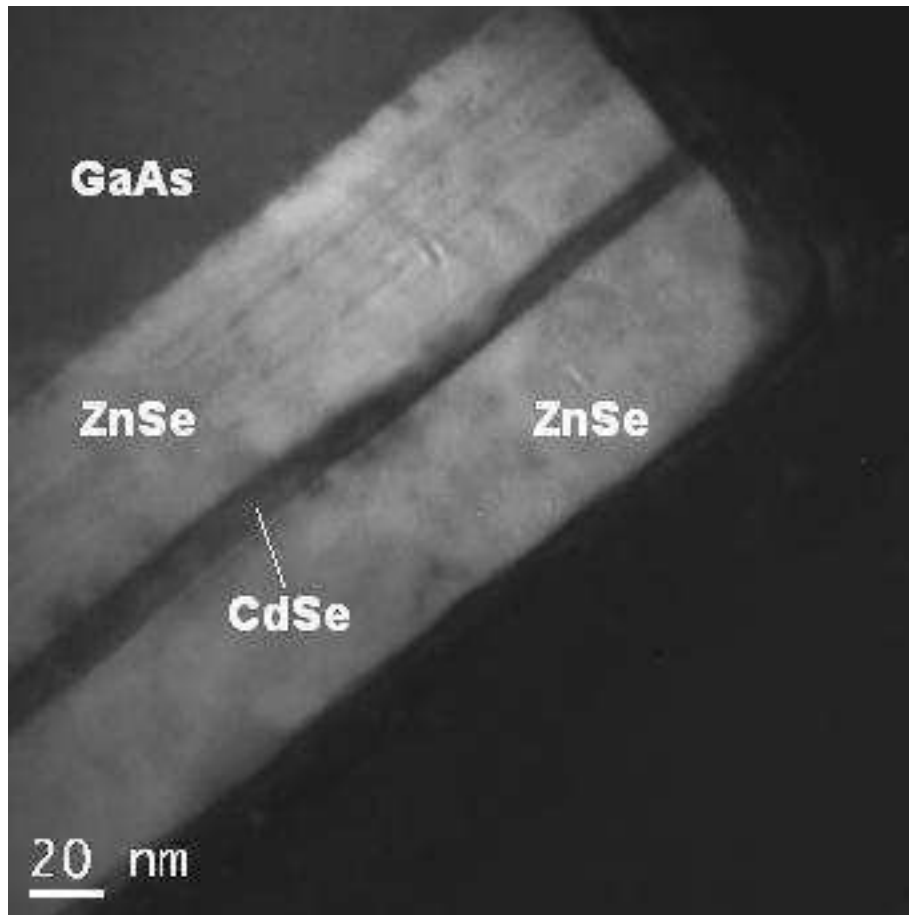


FIG. 2.31 – Image TEM en mode dark-field d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/ZnSe obtenu par la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe et une encapsulation en mode ALE à 280°C.

d'environ 50 nm de long pour 8 nm de haut qui pénètrent dans la première barrière. Nous pouvons en déduire que ce type de boîtes présente une coquille externe riche en cadmium, alors que l'intérieur est plus riche en zinc. Le cadmium est redistribué dans la couche après l'encapsulation. Remarque : sur cette image, nous voyons également des lignes plus claires parallèles aux interfaces dans la première barrière. Cela correspond à une petite incorporation involontaire de cadmium lors des arrêts de croissance, due à une fuite au niveau du cache de la cellule de cadmium qui était chaude.

Les inversions de contraste observées au centre de boîtes quantiques CdSe/ZnSe en microscopie TEM par d'autres groupes ([157, 129, 135, 136]) et qui avaient été attribuées à une concentration en cadmium supérieure à 41% pourraient être dues à des phénomènes similaires à ceux que nous observons. En particulier, E.Kurtz et al. [134] ont fait des observations RHEED similaires aux nôtres pendant la croissance, avec une surface qui redevient 2D après la croissance de quelques monocouches de ZnSe pendant l'encapsulation. Les photos TEM en mode dark-field qu'ils présentent [135, 136] ont un aspect très similaire aux nôtres, avec des boursouffures de la couche de CdSe côté substrat et une inversion de contraste au centre des boîtes.

Dans notre cas, les observations en TEM concernant la redistribution du cadmium dans

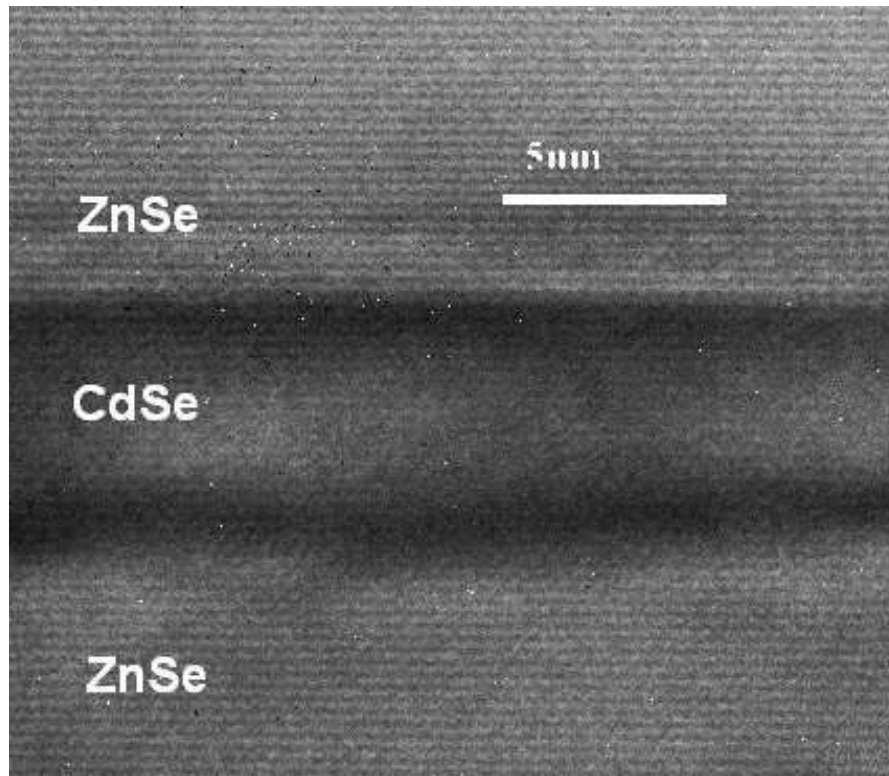


FIG. 2.32 – Image TEM "off-axis" haute résolution d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/ZnSe obtenu par la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe et une encapsulation en mode ALE à 280°C. Nous remarquons sur cette image que le contraste est plus faible au centre de la couche de CdSe que sur la bordure de celle-ci.

la couche II-VI après encapsulation en mode ALE à 280°C ne dépendent pas de la manière dont nous avons fait transiter la couche de CdSe : les boursouffures du côté de la première barrière, ainsi que les boîtes avec une coquille riche cadmium sont observées, que les îlots aient été formés par utilisation de sélénium amorphe ou par recuit sous sélénium. Nous ne pouvons pas attribuer ces observations à une simple diffusion du cadmium après la croissance du CdSe. Le coefficient de diffusion de CdSe dans ZnSe est estimé être à $D(340)=3.2 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2/\text{s}$ à 340°C et à $D(280)=8 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2/\text{s}$ à 280°C [158, 159]. Ainsi, les effets de diffusion sont totalement négligeables à 280°C et un recuit de 20 minutes à 340°C induit au maximum une diffusion de 2 Å de CdSe dans ZnSe. La migration du cadmium avec formation d'alliages CdZnSe que nous observons n'est vraisemblablement pas due à une interdiffusion liée à des température de croissance trop élevées, mais plus certainement à une ségrégation entre le zinc et le cadmium qui est activée pendant l'encapsulation.

Passow et al. [128] observent une redésorption d'une partie du cadmium déposé suite à l'encapsulation qu'ils interprètent par des phénomènes de ségrégation entre le cadmium et le zinc. Afin de vérifier si toute la quantité de cadmium déposée était incorporée dans les échantillons, des images TEM haute résolution ont été analysées de façon quantitative par la méthode des phases [160]. Cette méthode nous permet de remonter à la valeur du paramètre a_{\perp} , puis de là, à la concentration en cadmium (nous avons fait pour cela l'hypothèse que nous étions totalement contraint). Cette méthode nécessite par contre de travailler sur des

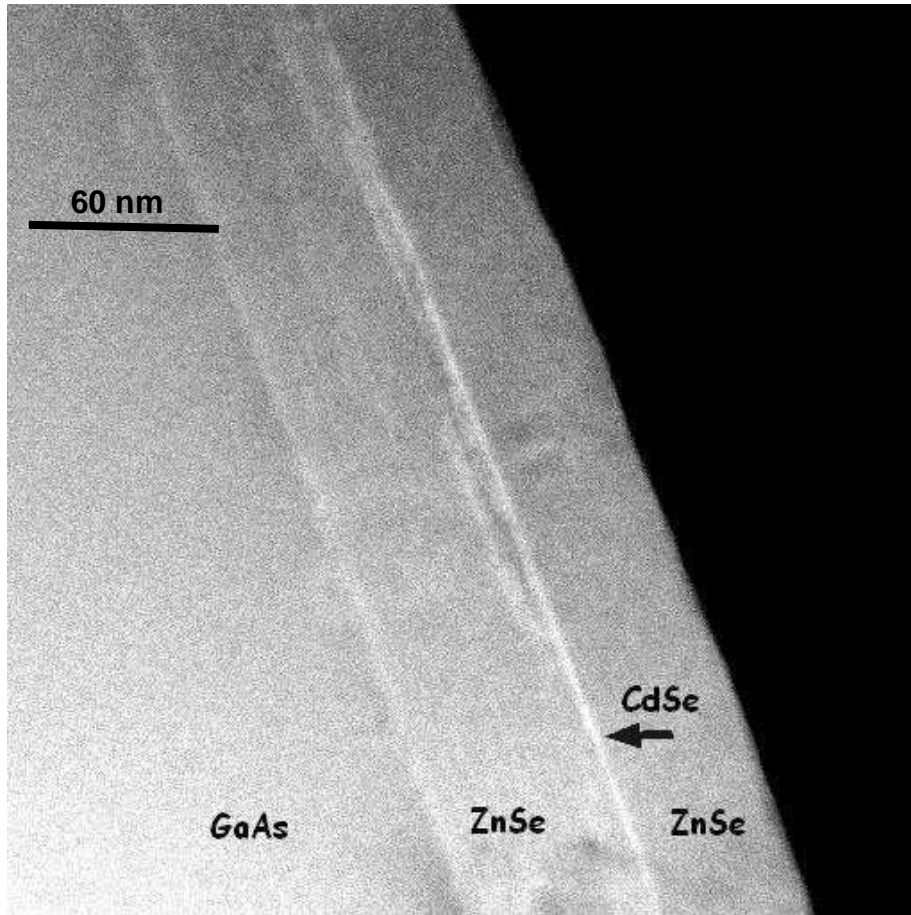


FIG. 2.33 – Image TEM en Z-contraste d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/ZnSe obtenu par la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe et une encapsulation en mode ALE à 280°C (collaboration B.van Dacle; G.van Tendeloo EMAT Anvers Belgique).

zones sans défaut. Nous n'avons pas pu l'utiliser de façon satisfaisante sur l'échantillon M1599, mais nous avons fait cette étude sur l'échantillon M1627 pour lequel seulement 2 monocouches de CdSe avaient été déposées, l'encapsulation ayant eu lieu en mode ALE à 280°C. Nous avons tenté d'induire la transition 2D-3D pour cet échantillon, mais pour 2 monocouches de CdSe déposées, nous avons vu que celle-ci ne se produisait pas. On peut espérer que la couche de CdSe sera moins perturbée après l'encapsulation. La figure 2.34 présente une image TEM haute résolution de cet échantillon, ainsi que la cartographie du paramètre de maille a_{\perp} mesurée sur cette zone. Les zones de plus grand paramètre de maille sont les zones les plus riches en cadmium. Nous voyons que la couche de CdSe se présente sous la forme d'un puits de 2 nm d'épaisseur avec des fluctuations de composition à l'intérieur qui forment des boîtes d'environ 10 nm de diamètre, la teneur maximum en cadmium étant de 20% de cadmium. La figure 2.34c montre le profil de composition du substrat vers la deuxième barrière, obtenu en intégrant sur le rectangle marqué sur la figure 2.34b. On constate que la couche de CdSe est plus abrupte du côté de la deuxième barrière que du côté de la première. L'aire sous la courbe permet d'estimer la quantité de cadmium incorporée. Nous avons trouvé ici qu'il restait 1.2 ± 0.2 monocouches de CdSe après l'encapsulation, alors que 2 monocouches ont été déposées. Ces résultats montrent qu'au

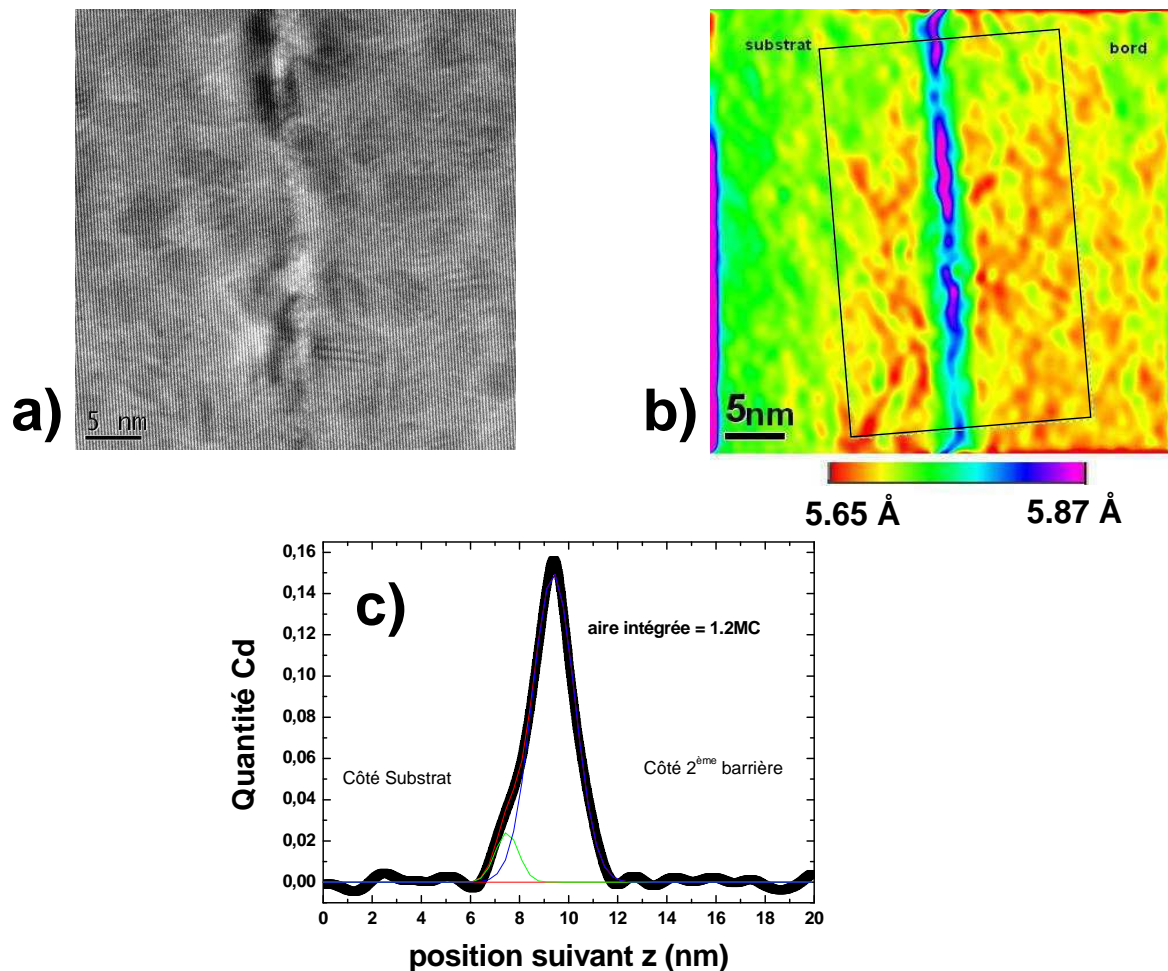


FIG. 2.34 – a) Image TEM en haute résolution de l'échantillon M1627, pour lequel 2 monocouches de CdSe ont été déposées et encapsulées par de l'ALE ZnSe à 280°C et b) cartographie du paramètre de maille suivant l'axe de croissance a_{\perp} sur la zone correspondant à l'image TEM. c) Calcul de la répartition du cadmium le long de l'axe de croissance en considérant la zone comprise dans le rectangle tracé dans b).

cours de l'encapsulation, une partie du cadmium a été redésorbé. Pour mieux comprendre la présence de zinc dans les boîtes quantiques, nous avons décidé de regarder le rôle de la température dans les phénomènes de redistribution du cadmium dans la couche lors de l'encapsulation. Dans ce but, nous avons étudié un échantillon dont l'encapsulation a été réalisée à 240°C.

2.5.2 Encapsulation en mode ALE à 240°C

Évolution du diagramme RHEED

La figure 2.35 montre l'évolution du diagramme RHEED au cours de l'encapsulation après la transition de 3 monocouches de CdSe par sélénium amorphe. Les 120 premiers cycles ALE de ZnSe de l'encapsulation ont dans ce cas été effectués à 240°C, le reste de la barrière ayant été élaboré en MBE à 280°C. Par rapport au cas où la totalité de l'encapsulation

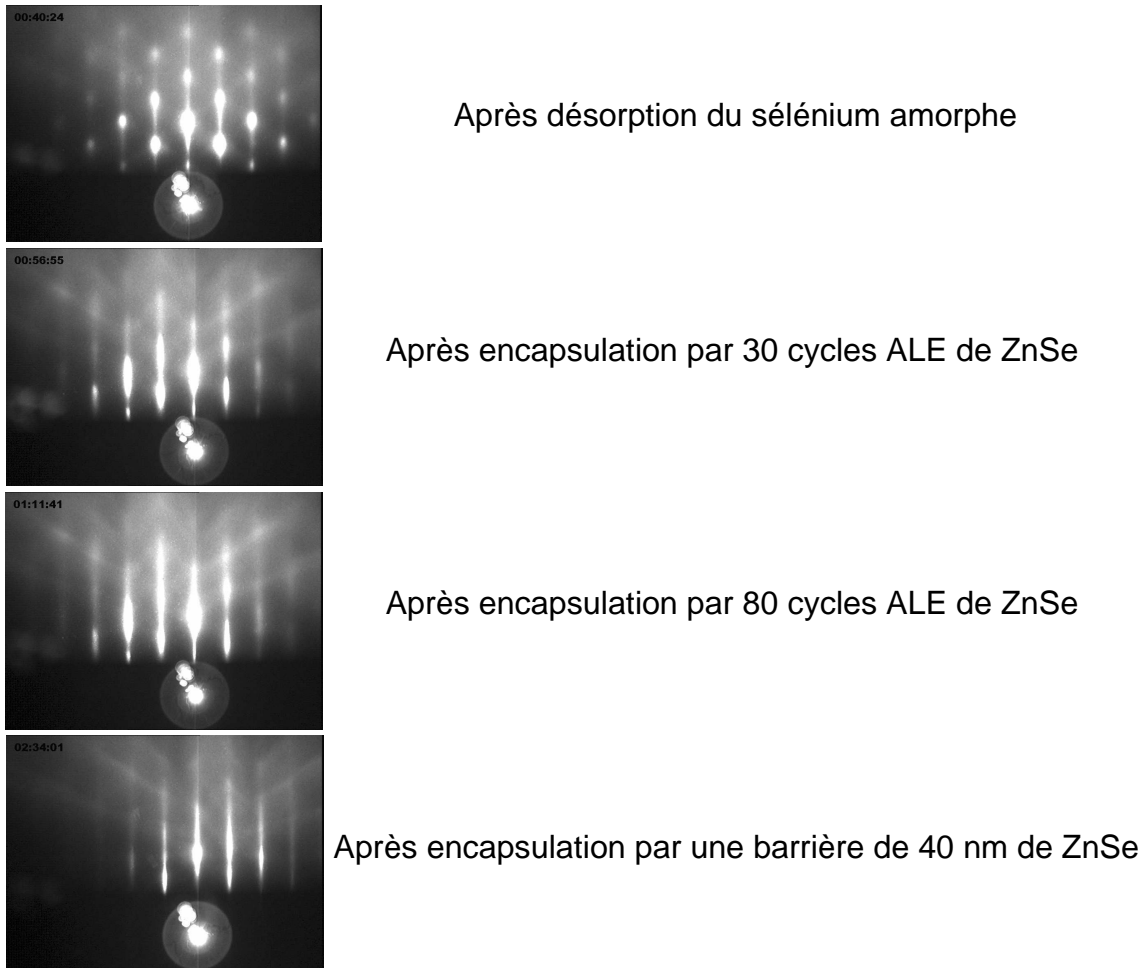


FIG. 2.35 – Évolution du diagramme RHEED après la transition de 3 monocouches de CdSe au cours de l'encapsulation en mode ALE à 240°C.

est effectuée à 280°C (figure 2.30), nous remarquons que le diagramme RHEED tend à redevenir 2D au bout d'un nombre plus important de cycles ALE. Alors que dans le cas où l'encapsulation avait été effectuée à 280°C, le diagramme RHEED était parfaitement 2D au bout de 80 cycles ALE, nous voyons que maintenant, après la croissance de 80 cycles ALE, il reste des modulations d'intensité le long des tiges de diffraction. A la fin de la croissance de la deuxième barrière, le diagramme RHEED n'est toujours pas parfaitement 2D.

Images TEM des boîtes quantiques

La figure 2.36 présente une image TEM haute résolution de l'échantillon M1699 dont l'encapsulation a été effectuée à 240°C en mode ALE après la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe. Par rapport au cas où l'encapsulation était effectuée à 280°C, nous voyons que la répartition du cadmium dans la couche est plus homogène. Nous n'avons plus l'effet "coquille" où la densité de cadmium était plus importante sur les bords des boîtes quantiques. Les boîtes semblent aussi avoir été encapsulées en conservant leur forme observée à l'AFM : nous voyons sur cette image une couche de mouillage de 1.5 ± 0.2 nm d'épaisseur sur

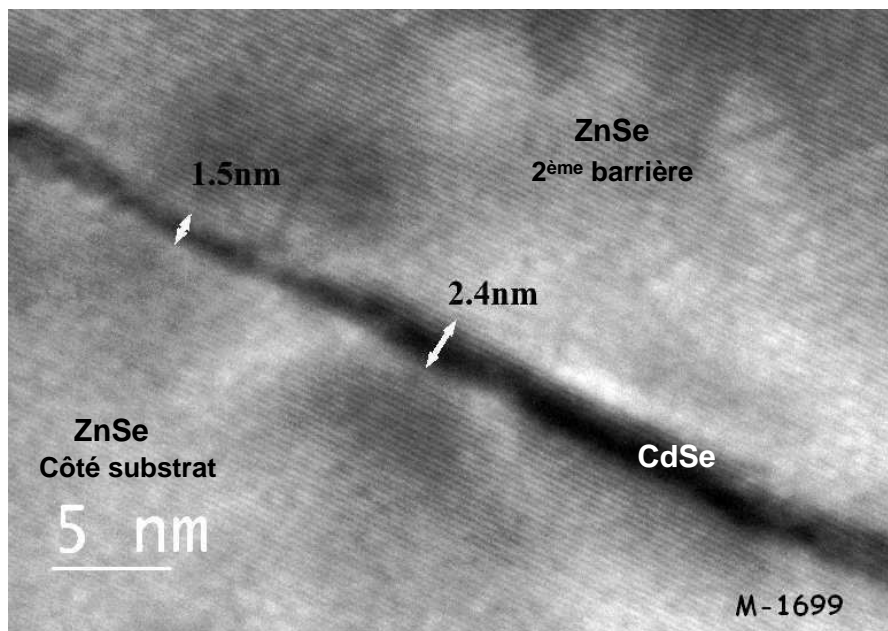


FIG. 2.36 – Image TEM haute résolution "off-axis" d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/ZnSe obtenu par la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe et une encapsulation en mode ALE à 240°C.

laquelle on distingue des boîtes d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, du côté de la deuxième barrière.

Pour mieux sonder la répartition de cadmium dans la couche, nous avons aussi fait des images en Z-contraste (figure 2.37). Avec la résolution de cette image, nous n'observons plus de migration du cadmium vers la première barrière. Pour mesurer plus précisément la répartition du cadmium dans la couche, nous avons également fait une cartographie du paramètre de maille a_{\perp} à partir d'une image haute résolution, comme expliqué au paragraphe 2.5.1. Les résultats sont présentés dans la figure 2.38.

Nous voyons que la teneur moyenne en cadmium sur la couche est maintenant au maximum égale à $30 \pm 2\%$. L'analyse de la teneur en cadmium en fonction de la position suivant l'axe de croissance nous montre cependant que nous ne nous sommes pas totalement affranchis des phénomènes de migration du cadmium dans la première barrière vers le substrat pendant l'encapsulation : un ajustement du profil par deux gaussiennes nous montre que la teneur en cadmium diminue moins abruptement du côté substrat que du côté de la deuxième barrière.

En intégrant la teneur en cadmium suivant z , on trouve maintenant une quantité de cadmium incorporée correspondant à 2.8 ± 0.2 monocouches, ce qui montre que la quasi-totalité du cadmium déposé a été incorporée.

Dans le paragraphe suivant, nous allons revenir sur la répartition du cadmium dans nos couches et nous proposons un modèle basé sur une ségrégation entre le zinc et le cadmium, exaltée pendant une encapsulation en mode ALE, de manière à expliquer la tendance du cadmium à migrer dans la première barrière vers le substrat.

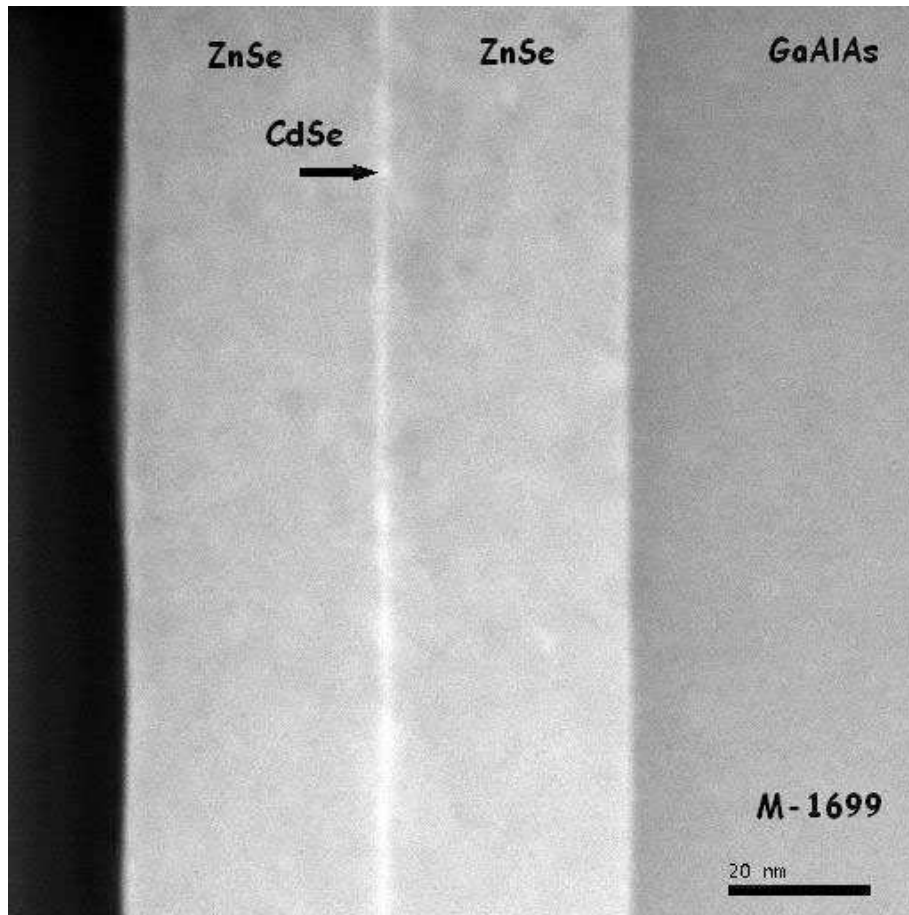


FIG. 2.37 – Image TEM en Z-contraste d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/ZnSe obtenu par la transition 2D-3D de 3 monocouches de CdSe et une encapsulation en mode ALE à 240°C.

2.5.3 Modèle de ségrégation entre Cd et Zn pendant l'encapsulation en ALE

Wasilewski et al. [161] ont observé des formes de boîtes InAs/GaAs similaires aux nôtres, avec une répartition de l'indium en forme de coquille autour des boîtes et une plus faible concentration en indium au centre des boîtes. N.Grandjean et al. [162] observent aussi une ségrégation de surface lors de l'encapsulation de boîtes InAs/GaAs. Ils calculent aussi une concentration plus faible en indium au centre de leurs boîtes dans le cas où l'encapsulation a lieu à 480°C. C.Priester et al. [163] ont fait des calculs théoriques pour rendre compte de la ségrégation entre InAs et GaAs. Ils font des calculs énergétiques prenant en compte le champ de contrainte au cours de la formation et de l'encapsulation des îlots. Ils montrent que le champ de contrainte joue un rôle important dans les phénomènes de ségrégation et obtiennent une forte décomposition d'alliages dans les boîtes, avec une zone constituée de GaAs pur au centre des boîtes.

Dans le cas d'hétérostructures CdSe/ZnSe Rosenauer et al. [158] ont observé lors de l'encapsulation de 2 monocouches de CdSe à 300°C la formation d'alliages CdZnSe du fait d'une ségrégation entre le cadmium et le zinc. Peranio et al. [157] mesurent une probabilité de ségrégation $R=0.55$ à 280°C pour le cadmium à partir d'un modèle proposé par Muraki

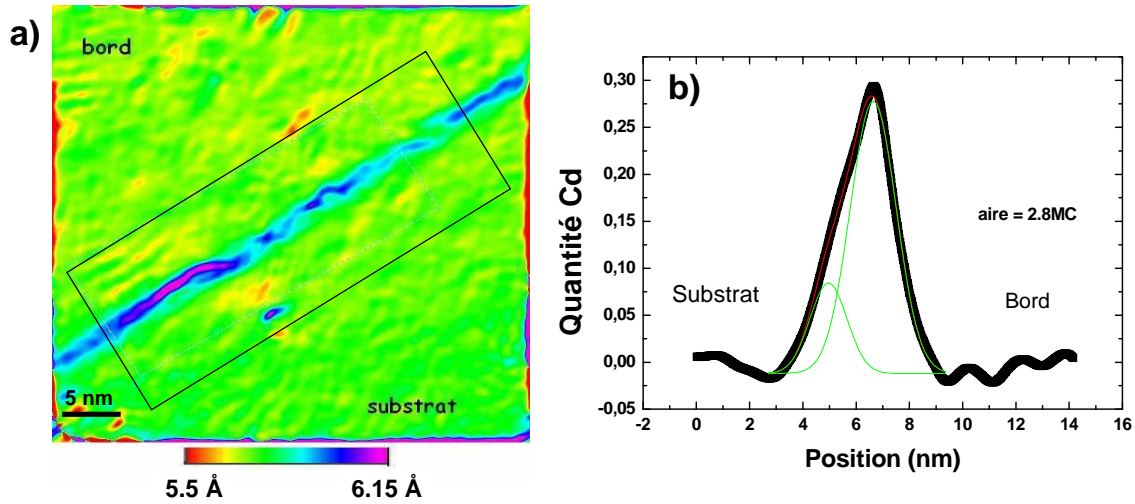


FIG. 2.38 – a) cartographie du paramètre de maille suivant l’axe de croissance a_{\perp} pour un échantillon pour lequel l’encapsulation a été effectuée en mode ALE à 240°C après la transition de trois monocouches de CdSe par sélénium amorphe. b) Calcul de la répartition du cadmium le long de l’axe de croissance en considérant la zone comprise dans le rectangle.

et al. [164]. Dans ce modèle, une fraction R d’atomes de cadmium n’est pas incorporée dans sa monocouche d’origine mais passe dans la couche suivante. Seulement la fraction $(1-R)$ d’atomes de cadmium présents dans une monocouche est incorporée dans celle-ci. Nous allons appliquer ce modèle à nos structures que nous modéliserons avant l’encapsulation par 3 monocouches de CdSe contraintes sur du ZnSe. Nous supposons que la ségrégation a lieu pendant l’encapsulation et pour les trois monocouches du puits. Comme une partie du CdSe s’est réorganisé pour former des îlots, nous pouvons effectivement penser que tout le CdSe sera affecté par une ségrégation lors de l’encapsulation.

Soit x_0 la composition initiale en cadmium des trois monocouches contraintes. Dans le cas où nous considérons uniquement une migration des atomes de cadmium vers la deuxième barrière, dans la n ème monocouche, comptée à partir de l’interface ZnSe/CdSe, la répartition du cadmium est donnée par :

$$x_n = x_0(1 - R^n) \quad \text{pour } 1 \leq n \leq 3 \text{ (dans la couche CdSe)} \quad (2.8)$$

et par :

$$x_n = x_0(1 - R^3)R^{n-3} \quad \text{pour } n > 3 \text{ (dans la barrière)} \quad (2.9)$$

Ce modèle ne rend cependant pas compte d’une migration du cadmium dans la première barrière. Comme nous l’avons vu, les coefficients de diffusion sont trop faibles pour expliquer la migration du cadmium dans la première barrière par des phénomènes d’interdiffusion. Pour modéliser nos observations nous avons supposé que l’encapsulation en mode ALE induisait des échanges entre les monocouches d’atomes de zinc et de cadmium du côté de la première barrière. Effectivement, comme la couche de CdSe est très fine et qu’il existe encore des contraintes importantes dans celle-ci du côté de la première barrière après la formation des îlots, on peut supposer que le mode ALE, avec des temps longs sous flux des différents éléments et sous vide, favorise la relaxation des contraintes du CdSe par des phénomènes d’échanges entre atomes de cadmium et atomes de zinc incorporés dans

la première barrière. Pour modéliser ces échanges d'atomes côté première barrière, nous avons introduit dans le modèle précédent une probabilité de ségrégation R' pour les atomes de cadmium migrant dans la première barrière. Pour rendre compte de la répartition du cadmium observée, nous avons dû prendre $R' > R$. Ceci peut venir du fait que les échanges d'atomes entre monocouches ainsi modélisés dépendent de la contrainte et que la couche de mouillage est à priori plus contrainte que les monocouches de CdSe du dessus qui ont relaxé leurs contraintes pour former des îlots. La répartition du cadmium est alors donnée par :

$$x_n = x_0(1 - R^n)R' \quad \text{pour } 1 \leq n \leq 3 \text{ (dans la couche CdSe)} \quad (2.10)$$

$$x_n = x_0(1 - R^3)R'R^{n-3} \quad \text{pour } n > 3 \text{ (dans la deuxième barrière)} \quad (2.11)$$

$$x_n = x_0(1 - R)R'^{-n+1} \quad \text{pour } n \leq 0 \text{ (dans la première barrière)} \quad (2.12)$$

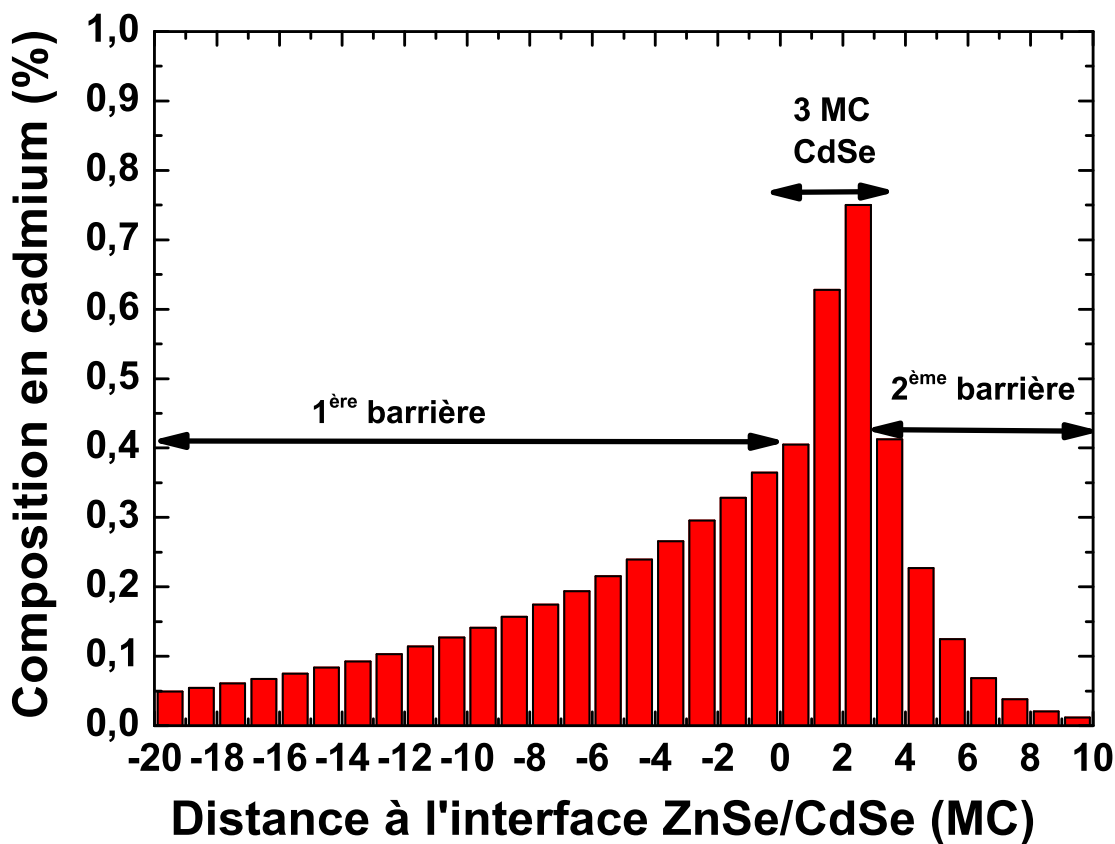


FIG. 2.39 – Calcul de la répartition du cadmium dans un échantillon contenant trois monocouches de CdSe entre deux barrières de ZnSe par un modèle de ségrégation entre le cadmium et le zinc intervenant pendant l'encapsulation de la couche de CdSe.

La figure 2.39 donne, d'après ce calcul, la répartition du cadmium dans l'échantillon suivant l'axe de croissance après encapsulation, en prenant $R=0.55$ et $R'=0.9$. Ce modèle est très simple. Même si nous avons utilisé un formalisme similaire à un modèle de ségrégation, les phénomènes physiques rentrant en jeu pour la redistribution du cadmium dans la

couche pendant l'encapsulation ne sont pas encore bien compris. Cependant notre modèle rend compte d'un profil asymétrique en cadmium dans la couche avec une interface plus abrupte du côté de la deuxième barrière. Il rend compte aussi d'une migration sur plusieurs nanomètres du cadmium dans la première barrière. Ce modèle traite aussi la couche de CdSe comme uniforme avec un champ de contraintes homogène dans le plan de la couche. Nous ne pouvons en particulier pas expliquer la répartition du cadmium dans les boîtes. En considérant un îlot, on pourrait essayer d'appliquer le modèle de Muraki et al. pour calculer la répartition du cadmium après encapsulation, comme l'ont fait N. Grandjean et al. pour des boîtes InAs/GaAs [162]. Une étude théorique comparable à celle effectuée par C. Priester et al. [163] sur les boîtes InAs/GaAs et prenant en compte plus en détail le champ de contraintes dans nos boîtes serait aussi intéressante dans ce cadre.

2.6 Caractérisations par diffraction X haute résolution

Nous nous proposons de faire une étude par diffraction X de la qualité structurale des échantillons obtenus suite à l'encapsulation. Des spectres $\omega/2\theta$ nous permettront d'évaluer la qualité structurale suivant l'axe de croissance et en particulier la planéité des interfaces. Des spectres ω nous permettront de comparer la mosaïcité entre le substrat et la couche II-VI. Différents modes de croissance seront comparés et des ajustements des spectres $\omega/2\theta$, nous permettront de faire des mesures quantitatives, en particulier sur la quantité de cadmium incorporée. Nous reviendrons sur l'effet de la température sur l'encapsulation des îlots de CdSe. Ce travail résulte d'une collaboration avec Edith Bellet-Amalric.

2.6.1 Mesure de l'épaisseur des barrières ZnSe

Dans l'optique de faire des microcavités, il est très important de connaître précisément l'épaisseur de la couche de ZnSe, qui servira par la suite de cavité $\lambda/2$ dans nos structures. La détermination après croissance de l'épaisseur des barrières ZnSe était d'autant plus importante pendant la période où nous ne disposions pas de bâti de croissance III-V : les oscillations RHEED étaient alors difficile à mesurer et nous ne pouvions pas contrôler précisément l'épaisseur des couches que nous faisons croître. La diffraction X haute résolution était la seule méthode dont nous disposions avant que nous puissions réaliser des images de microscopie électronique à transmission sur nos échantillons.

Nous avons en particulier appliqué cette méthode à l'échantillon M1570 que nous avons utilisé pour faire des cavités. La figure 2.40 présente la courbe de diffraction X haute résolution mesurée en mode $\omega/2\theta$ pour la réflexion (004) sur de l'échantillon M1570. Il s'agit d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/ZnSe obtenu par transition d'une couche de CdSe contrainte sur ZnSe à l'aide de sélénium amorphe et par encapsulation en mode ALE à 280°C. Nous n'avons pas fait croître de tampon GaAs pour cet échantillon et la désoxydation a été effectuée par une série de flashes à 580°C. Nous comparons la courbe expérimentale à une simulation obtenue en considérant la structure totalement contrainte sur GaAs. Les différences entre la courbe expérimentale (intensité maximale de la couche II-VI et amplitude des franges d'épaisseur) et la simulation sont certainement dues à des défauts d'interface. Cependant, la concordance des positions des pics des franges d'épaisseur montre que les données de la simulation sont très proches de la structure exacte de l'échantillon. La structure de l'échantillon ainsi mesurée est donnée dans l'insert de la figure 2.40 et correspond à une épaisseur de cavité de 950 Å. Cette épaisseur correspond à une cavité $\lambda/2$ pour $\lambda=505$ nm. Nous cherchions à avoir une cavité résonance à 530 nm. Nous

verrons au chapitre 4, qu'il a été possible d'ajuster l'épaisseur de la cavité ZnSe en faisant croître quelques cycles ALE après le retrait du substrat.

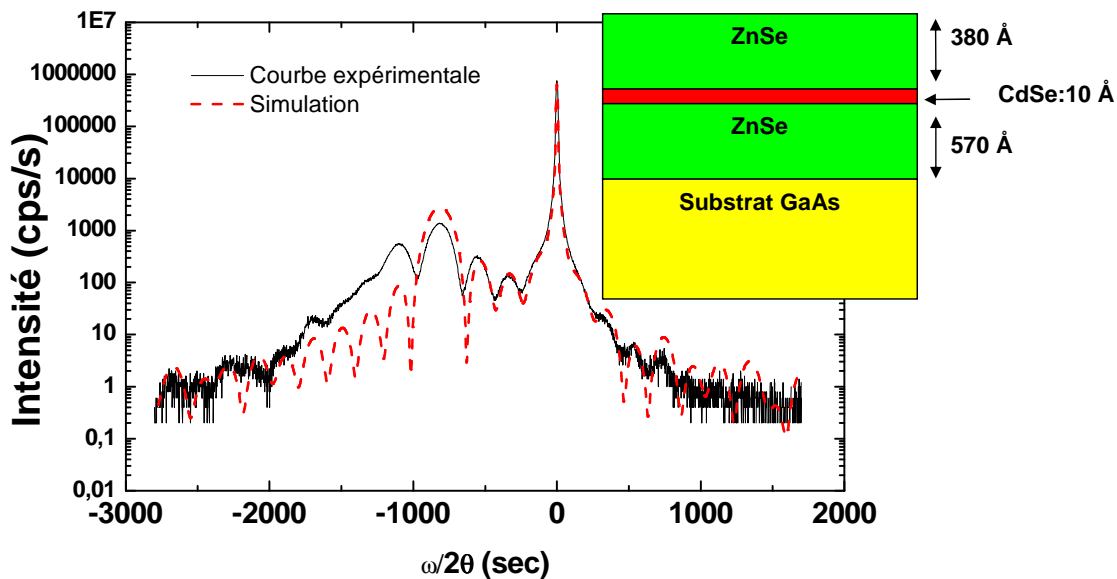


FIG. 2.40 – Spectre de diffraction X haute résolution en mode $\omega/2\theta$ sur la réflexion 004 de l'échantillon M1570 comparé à la simulation obtenue à partir de la structure représentée en insert.

Il est aussi intéressant de noter que l'épaisseur de CdSe utilisée dans la simulation est de 10 Å, ce qui correspond à 3 monocouches de CdSe. Ainsi, contrairement à ce qu'ont observé Passow et al. [128, 129], l'encapsulation ne semble pas dans notre cas entraîner une redésorption du cadmium, même si l'encapsulation est effectuée à 280°C.

Remarque : Les simulations donnent les mêmes spectres $\omega/2\theta$ que l'on considère une couche de CdSe ou une couche de CdZnSe, du moment que la quantité totale de cadmium considérée est la même. Dans les simulations, nous avons donc utilisé une couche pure CdSe.

2.6.2 Mesure de la mosaïcité et de longueurs de corrélation dans le plan

La figure 2.41 présente les spectres en mode ω enregistrés sur le substrat GaAs et sur la couche II-VI de l'échantillon M1570 autour de la réflexion 004. La largeur à mi-hauteur du pic GaAs est de 14 arcsecondes. Le spectre ω de la couche II-VI présente deux composantes centrées au même angle : une de faible largeur à mi-hauteur (14.5 arcsecondes), voisine de celle du substrat et une autre de plus grande largeur à mi-hauteur (212 arcsecondes). La composante de faible largeur à mi-hauteur montre que la mosaïcité de la couche II-VI est du même ordre de grandeur que celle du substrat. Ceci montre la bonne qualité cristalline que nous obtenons avec nos conditions de croissance, même quand nous ne faisons pas croître de tampon GaAs.

Des spectres ω similaires aux nôtres ont été observés sur du silicium poreux par Bellet et al. [165, 166] avec deux composantes dont une de grande largeur à mi-hauteur. A partir de la mesure de la largeur de cette composante, ils donnent une estimation du diamètre des pores dans le silicium poreux. La composante de grande largeur à mi-hauteur montre l'existence d'une longueur de corrélation dans notre couche II-VI. Soit L cette longueur de

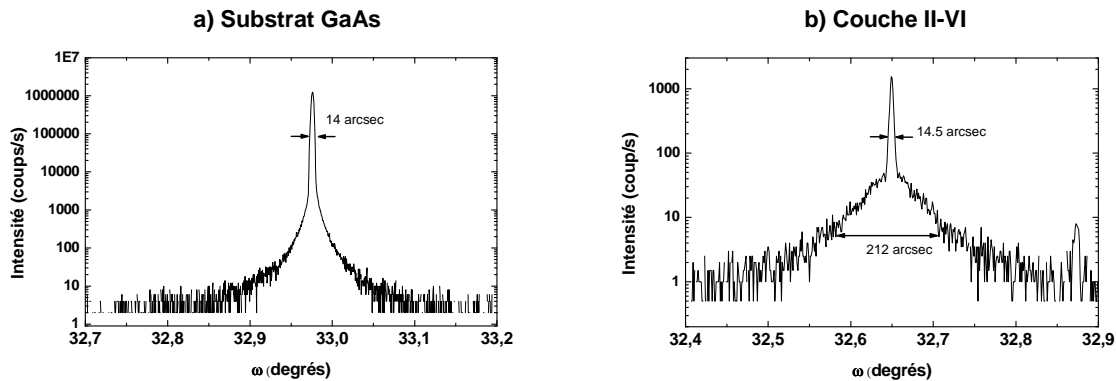


FIG. 2.41 – Spectres de diffraction X haute résolution en mode ω autour de la réflexion 004 a) du substrat et b) de la couche II-VI de l'échantillon M1570.

corrélation. Nous pouvons estimer cette longueur de corrélation en fonction de la largeur à mi-hauteur correspondante : lors d'un scan ω , le détecteur est fixe en 2θ , θ étant l'angle de Bragg. On fait varier l'incidence du faisceau sur l'échantillon en tournant ce dernier de $\delta\omega$ par rapport à sa position initiale θ . La variation du moment angulaire dans le plan Q_x est donnée par :

$$\delta Q_x = \frac{4\pi}{\lambda_{CuK\alpha 1}} \delta\omega \sin(\theta) \quad (2.13)$$

où $\lambda_{CuK\alpha 1} = 0.15406$ nm est la longueur d'onde d'une raie du cuivre utilisée dans l'expérience de diffraction X. En écrivant que la largeur $\Delta\omega = 212$ arcsecondes mesurée est liée à la longueur de corrélation par $L\Delta Q_x = 2\pi$, nous trouvons :

$$L \approx \frac{\lambda_{CuK\alpha 1}}{2\Delta\omega \sin(\theta)} \quad (2.14)$$

Nous trouvons ici comme longueur de cohérence $L \approx 140$ nm.

Nous ne pouvons pas dire avec certitude d'où provient cette longueur de corrélation. Cependant, dans le cas où nous avons formé des boîtes par utilisation de 3 monocouches de CdSe, elle semble liée au mode de préparation du substrat GaAs et non aux boîtes : nous avons observé de manière quasi systématique une deuxième composante dans le spectre ω de la couche II-VI, uniquement dans le cas où le substrat est désoxydé par une série de flashes à 580°C. Cette longueur de corrélation correspond à peu près à la taille des terrasses atomiques que nous observions en AFM quand un tel mode de désoxydation était utilisé.

La figure 2.42 présente les spectres ω autour de la réflexion 004 du substrat GaAs et de la couche II-VI de l'échantillon M1699. Pour cet échantillon un tampon de GaAs ainsi qu'une couche GaAlAs ont été élaborés après la désoxydation du substrat. Nous voyons que le pic du substrat présente une composante de 10.8 arcsecondes de large et une autre de 36 arcsecondes de large. L'existence de deux composantes dans le spectre ω du substrat peut être due à une mauvaise qualité de ce substrat en particulier ou à des conditions de croissance du buffer GaAs qui n'étaient pas excellentes (le fait de ne pas être suffisamment en excès d'arsenic par exemple). Nous retrouvons ces deux composantes dans le spectre ω de la couche II-VI, mais nous voyons que nous n'avons pas de composante plus large que nous pourrions attribuer à une longueur de corrélation.

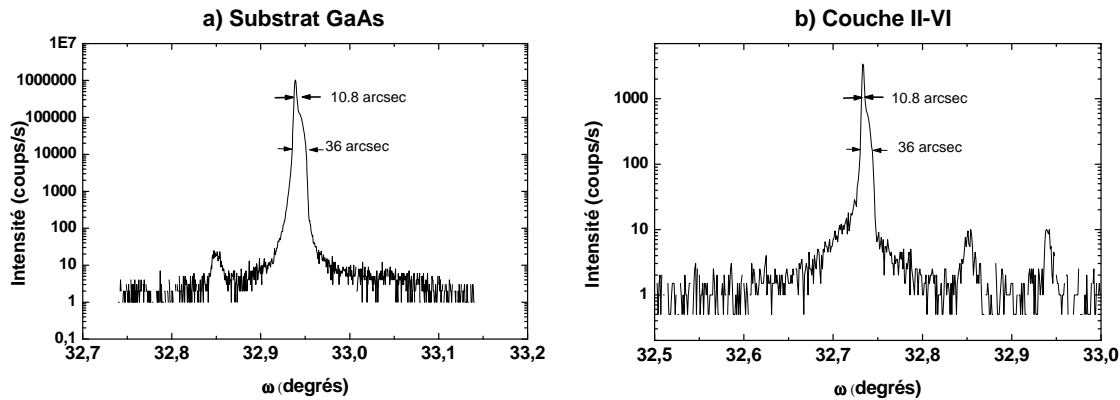


FIG. 2.42 – Spectres de diffraction X haute résolution en mode ω autour de la réflexion 004 a) du substrat et b) de la couche II-VI de l'échantillon M1699.

2.6.3 Mesure de la composition en cadmium

Nous avons vu au paragraphe 2.5.1 que, dans le cas où l'encapsulation a lieu à 280°C en mode ALE après la transition de 3 monocouches de CdSe, la répartition du cadmium est trop perturbée dans la couche pour pouvoir mesurer la quantité de cadmium incorporé par la méthode des phases en TEM. La diffraction X haute résolution étant très sensible à la quantité totale de cadmium présente dans la couche de CdZnSe résultant de la formation des boîtes [112], nous proposons d'utiliser cette méthode pour estimer la quantité de cadmium qui a été incorporée suite à l'encapsulation.

La figure 2.43 présente les enregistrements en mode $\omega/2\theta$ autour de la réflexion 004 pour deux échantillons, ainsi que les simulations correspondant aux structures représentées dans les inserts. Ces deux échantillons ont été élaborés dans la foulée, sans croissance de tampon de GaAs, l'encapsulation de la couche de CdSe ayant été réalisée en mode ALE à 280°C. Ce qui varie est le traitement réalisé sur la couche contrainte de CdSe : soit la transition 2D-3D a été induite par recuit sous sélénium à 340°C, soit elle a été induite par utilisation de sélénium amorphe.

Pour ces deux échantillons, nous devons introduire dans les simulations environ 1 % de cadmium dans la première barrière pour que la courbe calculée s'ajuste correctement avec la courbe expérimentale. Nous avons effectivement observé en TEM une incorporation de cadmium dans la première barrière, notamment visible aux endroits correspondant aux arrêts de croissance (cf. figure 2.33). Les épaisseurs des barrières utilisées dans les simulations sont égales aux épaisseurs mesurées en TEM. Dans les deux cas nous estimons la quantité de CdSe incorporée à environ $10 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$, soit à environ $3 \text{ MC} \pm 0.3 \text{ MC}$. D'après la variation de la courbe calculée par la simulation en fonction de l'épaisseur de CdSe, nous pouvons estimer que la mesure de la quantité de CdSe incorporée est précise à 0.3 monocouche près. Ainsi, pour ces deux échantillons, nous ne mesurons pas aux rayons X une redésorption du cadmium, bien que l'encapsulation ait été effectuée à 280°C.

Cependant, pour l'échantillon M1627 pour lequel seulement deux monocouches de CdSe ont été utilisées, nous retrouvons bien par caractérisation X que tout le cadmium n'a pas été incorporé. Au paragraphe 2.5.1 nous avons mesuré par la méthode des phases que sur les deux monocouches qui avaient été déposées, seules 1.2 monocouches ont été incorporées. La figure 2.44 présente la courbe $\omega/2\theta$ mesurée sur cet échantillon. D'après les simulations,

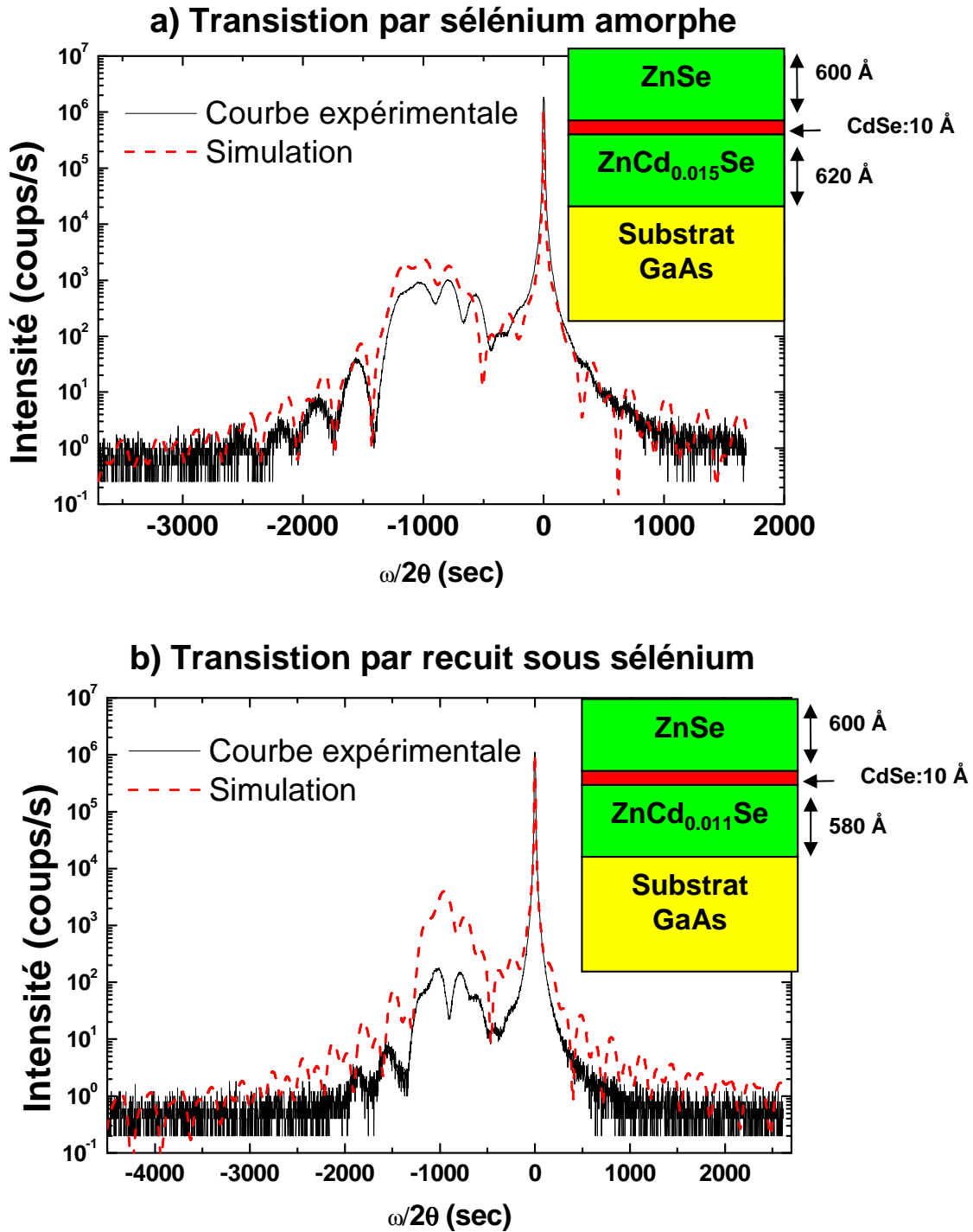


FIG. 2.43 – Spectre de diffraction X haute résolution en mode $\omega/2\theta$ sur la réflexion 004 pour deux échantillons dont l'encapsulation du CdSe a eu lieu en mode ALE à 280°C. La transition de la couche transition de la couche de CdSe a été effectuée soit a) par utilisation de sélénium amorphe, soit b) par un recuit sous sélénium. Les simulations dans les deux cas correspondent à une incorporation de $10 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$, soit $3 \text{ MC} \pm 0.3 \text{ MC}$ de CdSe.

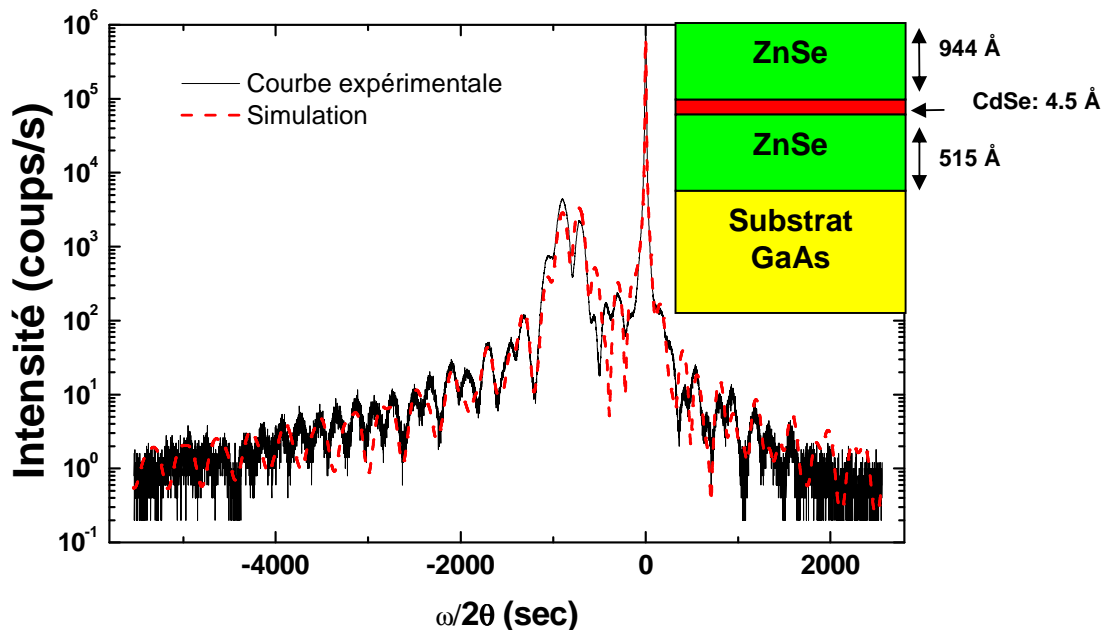


FIG. 2.44 – Spectre de diffraction X haute résolution en mode $\omega/2\theta$ sur la réflexion 004 pour l'échantillon M1627 dont l'encapsulation du CdSe a eu lieu en mode ALE à 280°C après le dépôt de 2 monocouches de CdSe. La simulation correspond à une incorporation de $4.5 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$, soit $1.36 \text{ MC} \pm 0.15 \text{ MC}$ de CdSe.

nous estimons la quantité de CdSe incorporée à $4.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$, soit 1.36 ± 0.15 monocouches. Nous retrouvons qu'une partie du cadmium s'est redésorbée. Pour cet échantillon, du fait que seulement deux monocouches de CdSe ont été utilisées, la couche de CdSe n'a pas relaxé ses contraintes par formation d'îlots suite à la désorption de sélénium amorphe. Ainsi, l'encapsulation a été effectuée sur une couche contrainte de CdSe sur ZnSe. Il semble donc que la quantité de cadmium incorporée dépend plus de l'état de contrainte de la couche de CdSe que de la température d'encapsulation. Ceci concorde avec les observations de Passow et al. [128, 129] qui n'effectuent pas de traitement avant l'encapsulation de la couche de CdSe. Ils observent une redésorption de la moitié du cadmium déposé quand l'encapsulation est effectuée en MEE. Ils expliquent leurs résultats par une transition Stranski-Krastanov induite par l'encapsulation et alors accompagnée par la redésorption d'une partie du cadmium déposé. Dans leur cas, la redésorption du cadmium dépend alors de la température d'encapsulation [167]. La différence avec nos procédures de croissance réside dans le fait que dans leur cas, les couches de CdSe n'ont pas relaxé leur contrainte avant l'encapsulation alors que dans notre cas, quand nous utilisons trois monocouches de CdSe, la transition Stranski-Krastanov est induite avant l'encapsulation par la désorption du sélénium amorphe.

2.7 Conclusion, discussion

Nous avons développé une nouvelle méthode pour obtenir des îlots de CdSe/ZnSe par utilisation d'un dépôt de sélénium amorphe à basse température. Cette méthode nous permet de faire transiter des couches de trois monocouches d'épaisseur de CdSe contraintes sur ZnSe. Nous avons mesuré en AFM une densité typique d'îlots après la transition de

3.10^{10} îlots/cm². Ces îlots ont une hauteur de l'ordre de 2 nm pour une largeur de 40 nm. Des comparaisons entre des images AFM effectuées sous vide et à l'air tendent à montrer que l'utilisation de sélénium amorphe induit une transition type Stranski-Krastanov, la couche de CdSe relaxant ses contraintes par formation d'îlots.

Nos mesures TEM nous montrent que notre procédure d'encapsulation influe beaucoup sur la forme finale des boîtes. En particulier, quand l'encapsulation est réalisée en mode ALE à 280°C, le cadmium est redistribué dans la couche, avec formation de boîtes côté première barrière. Ces boîtes présentent une coquille riche cadmium et un centre moins riche en cadmium. La répartition en cadmium ressemble plus à ce qu'on observe en AFM dans le cas où l'encapsulation est effectuée à 240°C. Cependant, les mesures par méthode des phases en TEM indiquent que même lorsque l'encapsulation a lieu à 240°C, le cadmium a tendance à migrer vers la première barrière. Ces résultats sont certainement dus à une ségrégation entre le cadmium et le zinc qui est localement plus ou moins exaltée pendant l'encapsulation en fonction de la répartition de la contrainte dans la couche de CdSe suite à la formation des îlots.

Les résultats de diffraction X indiquent que la quantité de cadmium incorporée dans la couche dépend plus de l'état de contrainte de la couche de CdSe que de la température d'encapsulation. Effectivement, nous mesurons toujours une quantité de cadmium incorporée de l'ordre de trois monocouches quand nous avons fait transiter trois monocouches de CdSe, que l'encapsulation soit effectuée à 240°C ou à 280°C. Par contre, dans le cas où nous n'encapsulons que 2 monocouches de CdSe, les contraintes n'ayant pas relaxé par formation d'îlots, nous mesurons alors une redésorption d'environ 0.7 monocouches.

Tout au long de ce travail de croissance, nous avons mené des études optiques en parallèle. Ces études étaient très importantes dans le projet de contrôler l'émission spontanée des boîtes quantiques et de réaliser des sources de photons uniques. Pour estimer l'effet d'une cavité sur l'émission de nos boîtes, il fallait effectivement bien connaître leurs propriétés hors cavité. De plus, au vue des propriétés optiques, nous avons aussi essayé de jouer sur nos conditions de croissance pour mieux contrôler l'émission des boîtes. Le chapitre suivant présente les principaux résultats de propriétés optiques obtenus par des études sur nos boîtes quantiques CdSe/ZnSe.

Chapitre 3

Etudes optiques de boîtes quantiques CdSe/ZnSe

Ce chapitre traite des propriétés optiques des boîtes quantiques CdSe/ZnSe que nous avons élaborées. Les études à basse température, typiquement vers 10 K, nous donnent des informations très intéressantes sur la physique fondamentale des excitons localisés. Pour étudier la possibilité de réaliser des émetteurs de photons uniques fonctionnant à des températures voisines de la température ambiante, des études en température ont aussi été réalisées. Nous commencerons par présenter des études réalisées sur des assemblées de boîtes, en "macro-photoluminescence", c'est à dire en observant l'ensemble des boîtes excitées par un faisceau de quelques millimètres de diamètre. Nous comparerons les spectres à 10 K en fonction des conditions de croissance et nous verrons ensuite l'étude en température de l'échappement des porteurs d'états localisés 0D vers des canaux de désexcitation non radiatifs par des expériences de photoluminescence résolue en temps. Nous avons aussi réalisé des expériences de "micro-photoluminescence" où l'on observe que quelques boîtes isolées à l'aide de mésas ou d'échantillons masqués. Ces expériences sont soit intégrées en temps et résolues en temps et nous permettront d'identifier l'exciton, le trion et le biexciton dans certaines de nos boîtes. Nous présenterons des études de l'évolution avec la température de raies provenant de boîtes uniques. Des cascades radiatives mesurées à plus forte densité d'excitation sur des raies correspondant à l'émission de l'exciton et du trion nous permettront de mesurer le temps de vie du biexciton et du biexciton chargé.

3.1 Etudes sur un ensemble de boîtes

Pour les expériences résolues en temps, un laser titane saphir doublé à une longueur d'onde d'excitation à 400 nm avec un taux de répétition de 76 MHz et des impulsions d'environ 150fs nous permettait d'obtenir une excitation dans les barrières. Pour la détection, une caméra à balayage de fentes ("*streak-camera*") synchronisée avec les impulsions, couplée avec un monochromateur de 30 cm était utilisée. Nous avons également effectué des expériences de photoluminescence avec un laser argon continu à 458 nm et à 476 nm. L'excitation était alors en dessous des barrières et de la couche de mouillage. Une caméra CCD couplée avec un monochromateur de 1m était alors utilisée pour la détection.

3.1.1 Spectres d'émission à 10 K

La figure 3.1 compare les spectres intégrés en temps de trois échantillons obtenus avec un laser titane saphir doublé à 400 nm dans un régime de faible excitation ($\approx 0.5\text{W}/\text{cm}^2$). Dans ces conditions, nous avons moins d'un exciton généré par boîte à chaque impulsion excitatrice. Nous avons vérifié que nous étions effectivement en régime de faible excitation en comparant les spectres normalisés pour différentes densités d'excitation. Ces trois échantillons ont été élaborés sans croissance de tampon de GaAs au préalable. Ils comportent chacun trois monocouches de CdSe, déposées en mode de croissance ALE, entre deux barrières de 40 nm d'épaisseur de ZnSe. Les conditions de croissance des barrières sont comparables, l'encapsulation ayant été effectuée dans tous les cas en ALE à 280°C. Ce qui diffère entre les échantillons est le traitement subi suite à la croissance de la couche de CdSe : M1572, a été obtenu après encapsulation directement après la croissance des trois monocouches de CdSe, sans chercher à induire de transition ; pour M1599 nous avons fait un recuit sous sélénium de 20 minutes à 340°C après la croissance de trois monocouches de CdSe ; enfin, M1573 a été obtenu en faisant transiter la couche de CdSe par dépôt de sélénium amorphe à basse température et a été encapsulé après la désorption du sélénium amorphe. L'insert de la figure 3.1 montre le spectre correspondant à une émission apparaissant vers 2.75 eV à plus forte densité d'excitation ($\approx 50\text{W}/\text{cm}^2$) pour cet échantillon.

Dans la gamme spectrale de 2.1 à 2.6 eV et dans un régime de faible excitation ($0.5\text{W}/\text{cm}^2$), nous voyons que nous pouvons parfaitement reproduire les spectres des échantillons M1599 et M1573 par la superposition de deux gaussiennes, alors que ce n'est pas le cas pour l'échantillon M1572, bien que son émission présente une légère asymétrie. Nous ajustons pour cet échantillon une seule gaussienne pour rendre compte de son spectre d'émission. Les conditions de croissance de chaque échantillon, ainsi que la position en énergie et les largeurs des gaussiennes que nous avons ajustées pour rendre compte des spectres d'émission sont résumées dans le tableau 3.1. Nous voyons que la position en énergie de ces gaussiennes change suivant les conditions de croissance. Dans le cas où nous n'effectuons aucun traitement et dans le cas où un recuit sous sélénium a été effectué après la croissance de la couche CdSe, l'émission se situe vers 2.45 eV, alors que quand du sélénium amorphe a été utilisé pour induire la transition de la couche CdSe, l'émission se situe vers 2.3eV. Notons aussi que le seul cas où nous observons l'émission d'une raie vers 2.75 eV quand on augmente la densité d'excitation correspond au cas où nous avons utilisé du sélénium amorphe pour faire transiter la couche de CdSe. Cette raie sera attribuée par la suite à l'émission d'une couche de mouillage.

Des émissions bimodales ont été fréquemment observées par d'autres groupes pour des structures CdSe/ZnSe [168, 169, 132, 170, 129], mais l'origine de cette émission bimodale n'est pas claire et mène à plusieurs interprétations. Ivanov et al. [169] observent une émission bimodale quand ils déposent entre 0.58 et 2 monocouches de CdSe sur une barrière de 50 nm de ZnSe qu'ils encapsulent directement par 10 nm de ZnSe. Leurs mesures de photoluminescence résolue en temps les amènent à conclure que l'émission du pic fin à haute énergie provient d'une localisation dans un puits quantique, alors que l'émission côté basse énergie correspond à une localisation sur des états discrets. Zhang et al. observent aussi une émission bimodale quand ils placent 1.4 monocouches de CdSe entre deux barrières de 20 nm de ZnSe [168]. Ils effectuent des expériences de photoluminescence résolue en temps en fonction de la température. Leurs résultats amènent à une interprétation opposée de celle de Ivanov et al. : l'émission à haute énergie est attribuée à une localisation dans des boîtes quantiques alors que l'émission à basse température serait due à une localisation dans un

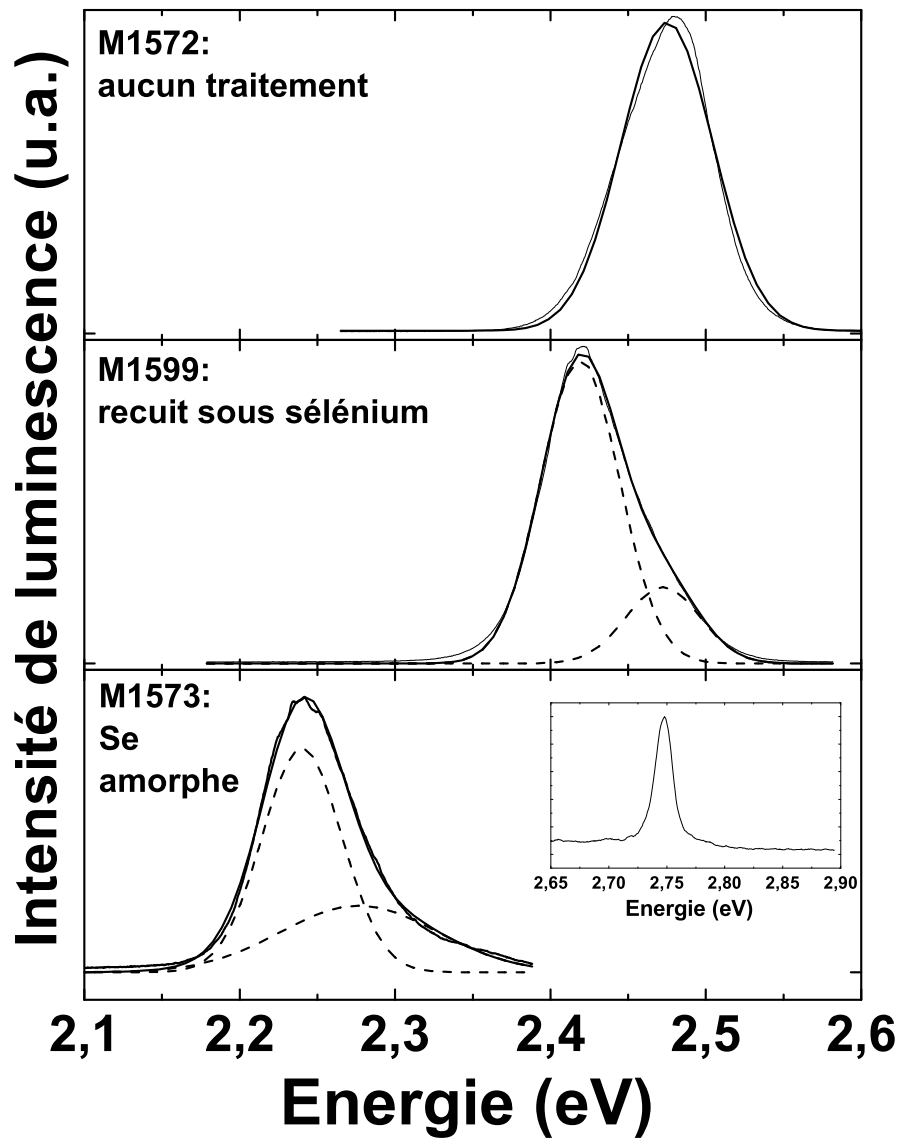


FIG. 3.1 – Spectres intégrés en temps de photoluminescence obtenus avec une excitation de l'ordre de 0.5 W/cm^2 avec un laser titane saphire doublé pour les échantillons M1572, M1599 et M1573 et ajustements par deux gaussiennes. L'insert montre l'émission de la couche de mouillage pour l'échantillon M1573, pour une excitation de l'ordre de 50 W/cm^2 .

puits quantique. Notons que dans ces deux cas, le pic haute énergie de l'émission bimodale observée est le plus intense. Passow et al. [129] observent aussi une émission bimodale pouvant être déconvoluée par deux gaussiennes quand ils encapsulent en MEE leur couche de CdSe déposée en mode MEE. Ils attribuent la composante haute énergie à une localisation dans un puits. Par contre, dans leur cas, l'émission peut être déconvoluée par une seule gaussienne quand l'encapsulation est effectuée en MBE. Strassburg et al. [170, 132], qui élaborent leurs boîtes en faisant croître le CdSe en MBE et qui effectuent également l'encapsulation en MBE, directement après la croissance du CdSe, observent également une émission bimodale, la composante haute énergie étant la plus intense. Ils attribuent ces deux

Echantillon	Traitement de la couche CdSe	BE (eV)	Int _{BE}	FWHM _{BE} (meV)	HE (eV)	Int _{HE}	FWHM _{HE} (meV)
M1572	aucun traitement				2.475 ± 0.005	1	59 ± 5
M1599	Recuit sous Se	2.419 ± 0.005	0.81 ± 0.05	51 ± 2	2.4725 ± 0.005	0.19 ± 0.05	48 ± 2
M1573	Se amorphe	2.240 ± 0.005	0.63 ± 0.05	51 ± 2	2.277 ± 0.005	0.37 ± 0.05	101 ± 2
M1598	Se amorphe	2.2768 ± 0.005	0.77 ± 0.05	86 ± 2	2.3908 ± 0.005	0.23 ± 0.05	74 ± 2
M1570	Se amorphe et recuit sous Se	2.314 ± 0.005	0.57 ± 0.05	50 ± 2	2.3519 ± 0.005	0.43 ± 0.05	111 ± 2
M1571	Se amorphe et recuit sous Se	2.232 ± 0.005	0.64 ± 0.05	49 ± 2	2.306 ± 0.005	0.36 ± 0.05	73 ± 2
M1554	Se amorphe et recuit sous Se	2.340 ± 0.005	0.69 ± 0.05	49 ± 2	2.365 ± 0.005	0.31 ± 0.05	87 ± 2

TAB. 3.1 – Données sur le traitement de la couche CdSe des différents échantillons et propriétés des spectres de photoluminescence à 10K obtenus dans un régime de faible excitation ($\approx 0.5 \text{ W/cm}^2$). Les spectres dans la zone spectrale comprise entre 2.1 et 2.6 eV peuvent être ajustés par deux gaussiennes dont nous donnons les propriétés : positions en énergie (BE pour basse énergie et HE pour haute énergie), fraction de l'intensité intégrée de chaque gaussienne (Int_{BE}, Int_{HE}) et largeurs à mi-hauteur (FWHM_{BE}, FWHM_{HE}).

composantes à deux tailles de boîtes différentes.

Notre avantage est d'avoir pu directement comparer des échantillons que nous avons élaborés avec des conditions de croissance différentes. La comparaison des spectres à 10 K, ainsi que des temps de déclin en fonction de l'énergie d'émission et de la température présentés dans les paragraphes suivants nous permettront de mieux comprendre l'origine des deux composantes présentes dans nos spectres d'émission.

Dans le cas où aucun traitement n'est effectué sur la couche CdSe, nous pouvons assez bien représenter notre spectre d'émission par une gaussienne de 59 meV de large centrée à 2.475 eV. Cette énergie d'émission est typiquement celle observée par Strassburg et al. [170] quand ils utilisent 3.12 monocouches de CdSe ou par Gindele et al. [75] qui étudient des boîtes pour lesquelles la croissance de CdSe a été effectuée en MEE avec une encapsulation sans traitement spécifique au préalable de la couche de CdSe [127]. Un modèle simple de confinement dans un puits quantique CdSe/ZnSe montre que cette énergie d'émission cor-

respond à un confinement dans un puits de potentiel d'environ trois monocouches de CdSe. La largeur à mi-hauteur de 59 meV correspond à des fluctuations d'épaisseur de puits quantique d'environ 0.5 monocouches. Nous pouvons interpréter ces observations en attribuant cette émission à celle d'un puits rugueux. Des études en température de photoluminescence résolue en temps nous confirmeront cette interprétation (cf. paragraphe 3.1.4). Ces études nous montreront que nous avons de la localisation 0D à basse température dans ce système, cette localisation étant certainement due à des fluctuations d'interface.

Dans le cas où nous avons effectué un recuit de 20 minutes à 340°C après la croissance de la couche CdSe, nous observons deux composantes dans le spectre d'émission, que nous pouvons déconvoluer par deux gaussiennes. La position en énergie de la gaussienne haute énergie n'évolue quasiment pas par rapport à l'émission de l'échantillon M1572 (le décalage est dans la barre d'erreur de nos mesures). De même, les largeurs à mi-hauteur restent les mêmes. Nous observons un écart énergétique entre les deux gaussiennes de 54 meV, la gaussienne basse énergie étant dominante dans l'émission. Nous attribuons ce comportement au fait que le recuit a dû favoriser la formation de boîtes, laquelle est juste amorcée dans le cas où aucun traitement n'est effectué avant l'encapsulation de CdSe. Nous verrons par des mesures de temps de déclin que la force d'oscillateur est beaucoup plus grande dans ce système par rapport au cas où aucun traitement n'est effectué (les temps de vie sont deux à trois fois plus courts). Notons que l'énergie d'émission de la distribution de boîtes correspond à celle observée par Rabe et al. qui élaborent également leurs boîtes quantiques en effectuant un recuit sous sélénium suite à la croissance du CdSe[123].

Dans le cas où nous avons utilisé du sélénium amorphe, nous attribuons la raie haute énergie, visible à forte densité d'excitation, à la présence d'une couche de mouillage dont l'épaisseur est estimée à environ 1MC par un calcul simple de confinement dans un puits. La position en énergie de cette raie est de 2.75 eV et sa largeur vaut 15 ± 1 meV. Cette interprétation sera confirmée par des études de photoluminescence résolue en temps en fonction de la température (cf. paragraphe 3.1.4). Les gaussiennes dans les spectres de photoluminescence à faible densité d'excitation, vers 2.3 eV, sont attribuées à l'émission provenant de deux distributions de boîtes différentes. Le fait que l'émission soit à plus basse énergie montre que les boîtes formées par utilisation de sélénium amorphe sont plus grosses et que la transition est plus nette que dans le cas où nous avons utilisé un recuit sous sélénium. Pour M1573, la gaussienne basse énergie est centrée à 2.24 eV et a une largeur à mi-hauteur de 51.5 meV, la gaussienne haute énergie étant centrée à 2.277 eV et ayant une largeur de 101 meV. Il est intéressant de remarquer que la largeur de l'émission de la couche de mouillage est de 15 meV seulement, alors que la largeur de l'émission que nous avons attribuée à un puits de trois monocouches pour M1572 était de 48 meV. Ceci montre que dans le cas de M1572, la matière avait déjà commencé à se réorganiser, formant un puits rugueux. Par utilisation de sélénium amorphe, la réorganisation est beaucoup plus nette, avec la formation d'une couche de mouillage plus mince et présentant moins de fluctuations d'interface ainsi que des boîtes plus grosses. Cette couche de mouillage n'est pas observée dans le cas où les boîtes sont formées par recuit sous sélénium, ce qui renforce l'idée que l'utilisation du sélénium amorphe induit une véritable transition morphologique.

Nous avons aussi effectué pour certains échantillons des recuits sous sélénium de 20 minutes à 340°C après avoir fait transiter la couche de CdSe par sélénium amorphe. La figure 3.2 présente des spectres de photoluminescence intégrés en temps de quatre échantillons : M1573 et M1598 ont été encapsulés directement après la transition 2D-3D de la couche CdSe par sélénium amorphe, alors que, pour M1570 et M1571, nous avons effectué un re-

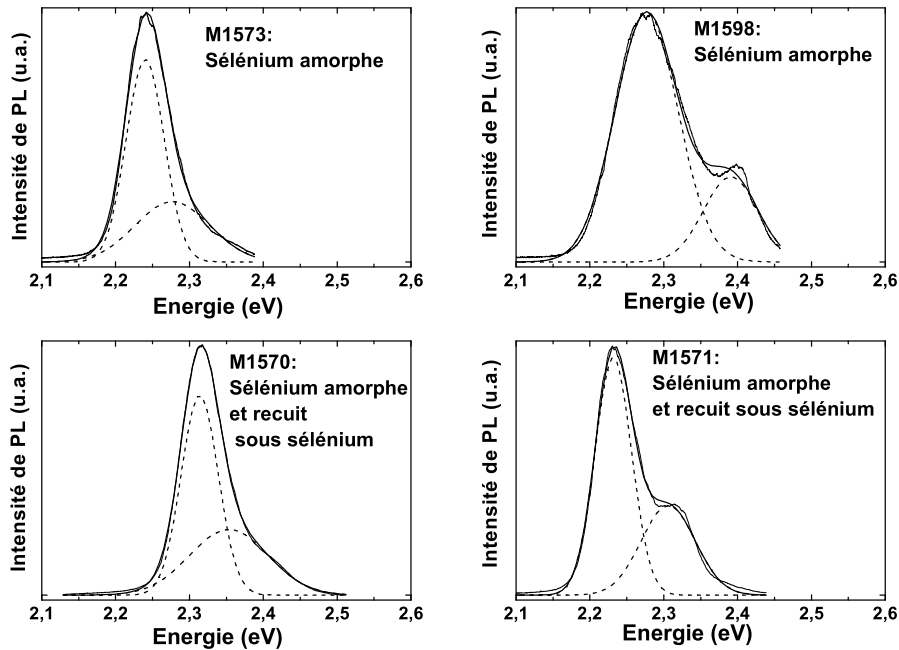


FIG. 3.2 – Spectres intégrés en temps de photoluminescence obtenus avec une excitation de l'ordre de 0.5 W/cm^2 avec un laser titane saphire doublé pour différents échantillons : M1570 et M1571 ont été obtenus par en faisant transiter la couche de CdSe par utilisation de sélénium amorphe; les échantillons M1573 et M1598 ont été obtenus en faisant transiter la couche de CdSe par utilisation de sélénium amorphe et par recuit sous sélénium à 340°C pendant 20 minutes.

cuit sous sélénium de 20 minutes à 340°C après la désorption du sélénium amorphe. Ces quatre échantillons ont été élaborés sans croissance de tampon de GaAs. Nous avons effectué les barrières suivant des procédures identiques. La procédure pour déposer et désorber le sélénium amorphe était aussi la même. Pour tous ces échantillons, nous avons observé une émission provenant d'une couche de mouillage vers 2.75 eV , à forte densité d'excitation. Les spectres à faible densité d'excitation présentent tous une bimodalité. Nous remarquons cependant que les caractéristiques des gaussiennes (position et largeur) changent d'un échantillon à l'autre. Il est difficile de corréler ces changements avec le fait d'avoir fait un recuit sous sélénium ou non. La seule tendance qui se dégage est que le recuit sous sélénium affine les distributions de boîtes. Les différences observées dans les spectres d'émission doivent être dues à des états de surface différents après la désoxydation de GaAs.

3.1.2 Temps de déclin à 10 K

Dans le cadre de notre projet de coupler nos boîtes quantiques avec des microcavités optiques 0D pour réaliser des sources de photons uniques, il est important de bien connaître le temps de déclin dans nos boîtes et leur évolution en fonction de l'énergie d'émission. Effectivement, c'est la comparaison entre le temps de vie d'un exciton dans une boîte quantique CdSe/ZnSe localisée à l'intérieur d'une cavité pilier et dans la matrice ZnSe hors cavité qui nous permettra de mesurer l'effet Purcell dans nos structures.

Quand aucun traitement n'est effectué suite à la croissance d'une couche CdSe pour

induire la formation de boîtes quantiques, plusieurs auteurs rapportent des variations importantes avec l'énergie d'émission du temps de déclin dans des structures CdSe/ZnSe [75, 168, 169]. Zhang et al. [151], qui observent une émission bimodale lorsqu'ils placent 1.4 monocouches de CdSe entre deux barrières de 20 nm de ZnSe, observent à 4 K des temps de déclin de l'ordre de 250 ps du côté basse énergie de l'émission alors que, du côté haute énergie, deux composantes de temps de déclin de l'ordre de 100 et 300 ps sont mesurés. Ivanov et al. [169], qui sandwichent 0.75 monocouches de CdSe entre deux barrières de 50 et 10 nm de ZnSe, observent des résultats similaires avec des temps de déclin de l'ordre de 60 ps à haute énergie et de l'ordre de 250 ps à basse énergie. Cependant, Zhang et al ainsi que Ivanov et al. ne cherchaient pas dans ces cas là à induire la formation d'îlots pendant la croissance de CdSe. Gindele et al. [75], qui observent une transition 2D-3D au RHEED pendant la croissance de CdSe en MEE, obtiennent des résultats similaires avec des variations de temps de déclin de plusieurs centaines de picosecondes entre le flanc basse énergie et le flanc haute énergie de l'émission, quelle que soit la quantité de CdSe utilisée.

Nous allons voir que le mode de croissance influe beaucoup sur les temps de déclin en fonction de l'énergie d'émission observés à basse température.

Boîtes réalisées par utilisation de sélénium amorphe

La figure 3.3a) présente l'image de la caméra à balayage de fente (streak-camera) obtenue à 10K sur un ensemble de boîtes de l'échantillon M1570 dans un régime de faible excitation. La streak-camera défléchit proportionnellement à leur retard les électrons arrachés dans une galette de micro-canaux par les photons incidents (dispersés par un monochromateur de 30 cm de focale) vers un écran phosphorescent. On obtient ainsi l'intensité en fonction de la longueur d'onde et du temps après l'impulsion excitatrice. A 10K, le temps de transfert des charges de la barrière où elles sont créées vers les niveaux confinés étant négligeable, le temps de déclin que nous mesurons est le temps de vie radiatif des excitons confinés dans nos hétérostructures.

L'échantillon M1570 a été élaboré sans tampon de GaAs, en faisant transiter trois monocouches de CdSe par utilisation de sélénium amorphe et un recuit sous sélénium de 20 minutes à 340°C. La largeur spectrale de l'image de la streak-camera est de 90nm et la largeur temporelle est de 2.2 ns. A partir de l'image de la streak-camera, nous avons mesuré le déclin de la luminescence pour différentes longueurs d'onde dans des fenêtres spectrales de 0.5 nm de large, tous les 5 nm. La figure 3.3b) présente les spectres de déclin de luminescence tous les 10 nm entre 505 et 545 nm. Pour cet échantillon, le déclin de la luminescence (à une énergie d'émission donnée) n'est pas tout à fait mono-exponentiel, mais plutôt bi-exponentiel, en particulier du côté haute énergie du spectre d'émission. On peut extraire un temps court de l'ordre de 250 ps et un temps long de l'ordre de 1500 ps de ces spectres de déclin de la luminescence. Nous attribuons le temps court au temps de vie des excitons dans les boîtes quantiques. Le temps long ne peut pas être attribué à du transfert entre boîtes car il est également observé du côté haute énergie de la distribution de boîtes. Dans le cas d'excitons, un temps long dans le déclin de la luminescence peut être observé du fait de l'existence d'un état noir de l'exciton (spin=2). Le temps long est alors expliqué par un processus de spin-flip faisant passer l'exciton de l'état noir à l'état brillant [74, 171](voir le paragraphe 3.2 pour la description de la structure fine de l'émission de l'exciton). Cependant, des expériences de micro-photoluminescence nous ont montré que l'émission dans nos boîtes était essentiellement due à des trions qui ne présentent pas d'états noirs. Le temps long observé sur un ensemble de boîtes ne peut donc pas être attribué à l'état noir

de l'exciton. Nous pouvons interpréter ce temps long, qui n'a été observé que pour certains échantillons, à des processus de transfert de charges de la barrière vers les boîtes, qui se piègent sur des impuretés de la barrière au moment où elles sont générées et qui se dépiègent après un certain délai.

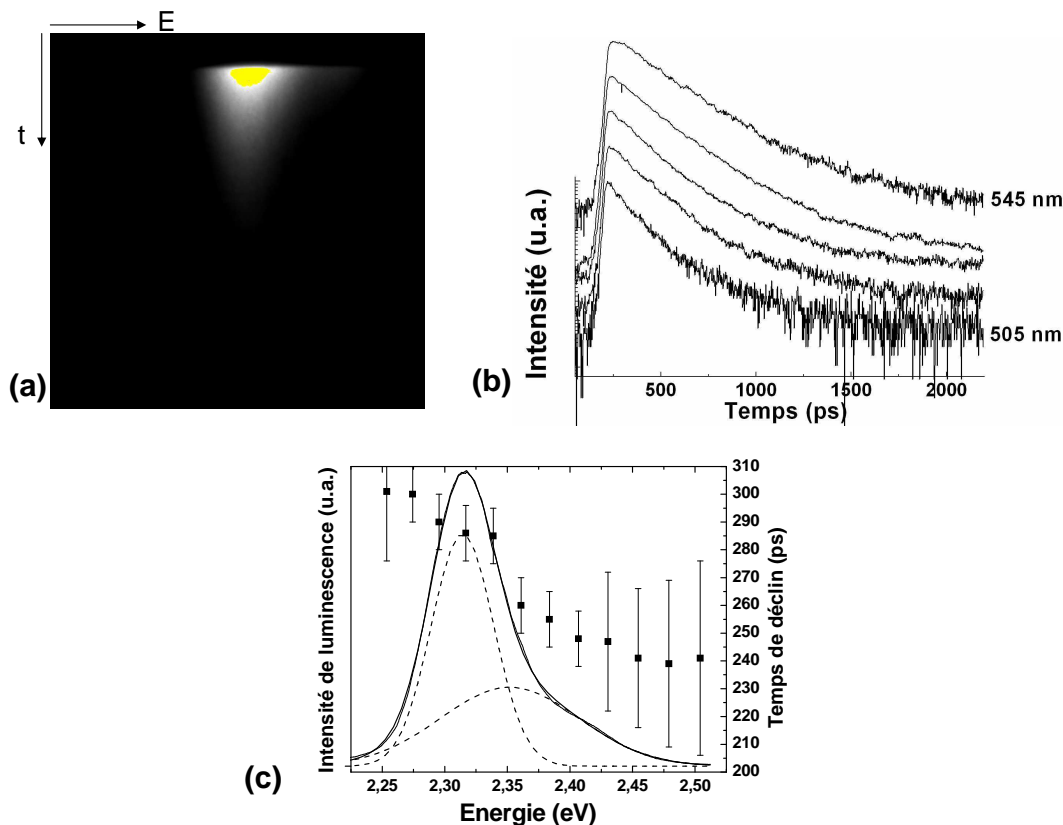


FIG. 3.3 – a) Image de la streak-caméra obtenue à 10K sur l'échantillons M1570. Cette image est centrée à 535 nm, a une largeur spectrale de 90 nm et une largeur temporelle de 2.2 ns. b) Mesure du déclin de la luminescence dans des fenêtre spectrales de 0.5 nm tous les 10 nm entre 505 et 545 nm. c) Spectre intégré en temps à 10K et temps déclin en fonction de l'énergie d'émission.

Sur la figure 3.3c), nous présentons, superposés au spectre de photoluminescence intégré en temps, les temps de déclin dans les boîtes correspondant au temps court du déclin bi-exponentiel de la luminescence. Nous voyons que les temps de déclin varient entre 240 et 300 ps sur la gamme spectrale considérée. Plus précisément, les temps de déclin sont relativement constants dans chacune des gammes spectrales dominées par une des deux distributions de boîtes. Ainsi, le temps de vie dans les boîtes de la distribution haute énergie est de l'ordre de 250 ps, alors que le temps de vie dans les boîtes de la distribution basse énergie est de l'ordre de 300 ps, le temps de vie variant peu au sein de la même distribution de boîtes. Le fait d'avoir des temps de vie différents dans les deux distributions de boîtes provient d'un recouvrement différent entre les fonctions d'onde des électrons et des trous dans les deux types de boîtes. Les images de microscopie TEM présentées au paragraphe 2.5 du chapitre précédent nous ont montré qu'il existe des gradients de composition dans nos boîtes quantiques. Dans l'hypothèse d'un régime de confinement fort pour lequel nous

traitions l'électron et le trou séparément, ces fluctuations d'alliage peuvent jouer un rôle important dans le recouvrement entre la fonction d'onde de l'électron et celle du trou : comme le montre la figure 3.4, du fait de sa masse plus grande que celle de l'électron, le trou peut se retrouver localisé au niveau d'une fluctuation d'alliage, ce qui diminue le recouvrement entre sa fonction d'onde et celle de l'électron. Ainsi, la différence de temps de vie dans les deux types de boîtes peut être expliquée par des compositions d'alliage différentes entre la boîte et l'interface avec la seconde barrière.

Remarque : Cette description est incompatible avec le confinement du centre de masse de l'électron et du trou. Ceci se justifie dans la mesure où nous avons vu au paragraphe 1.2.3 du chapitre 1 que nous sommes dans une situation proche du régime de confinement fort.

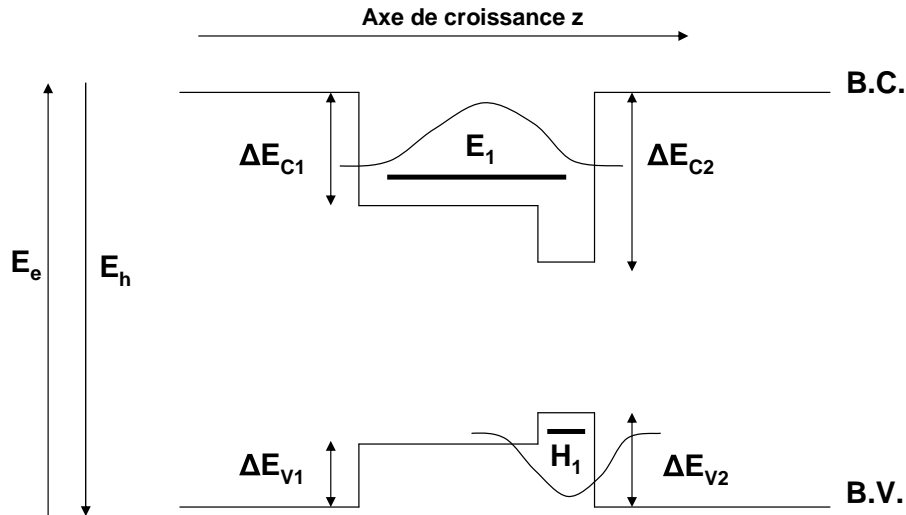


FIG. 3.4 – Potentiels de confinement dans une boîte quantique présentant une fluctuation d'alliage plus riche cadmium au bord, côté deuxième barrière. E_1 et H_1 sont les niveaux fondamentaux pour l'électron et le trou. Du fait de sa masse plus grande, le trou est localisé au niveau de la fluctuation d'alliage, ce qui diminue le recouvrement entre l'électron et le trou. Plus la taille de la boîte sera grande, plus le recouvrement sera faible.

Cas où aucun traitement spécifique n'est effectué sur la couche de CdSe avant l'encapsulation

Nous avons fait des études similaires sur l'échantillon M1572 pour lequel l'encapsulation a été effectuée directement après la croissance de CdSe, sans effectuer aucun traitement préalable. Cet échantillon a été élaboré de manière relativement similaire aux échantillons étudiés par Gindele et al. [75], qui effectuent la croissance de la couche de CdSe en MEE et qui l'encapsulent directement. Nous avons déjà noté qu'ils observaient alors de grandes variations de temps de déclin en fonction de l'énergie d'émission à basse température, quelle que soit la quantité de CdSe utilisée.

La figure 3.5a) présente les temps de déclin mesurés à 10 K sur l'échantillon M1572 en fonction de l'énergie d'émission. La figure 3.5b) compare le déclin de la luminescence pour deux énergies d'émission : 2.4 eV et 2.5 eV. Nous voyons que par rapport au cas où

du sélénium amorphe a été utilisé, les temps de déclin sont aussi globalement plus longs et varient beaucoup plus : de 350 ps du côté haute énergie du spectre à 750 ps du côté basse énergie. Les temps de vie sont plus longs que dans le cas de M1570, ce qui indique un recouvrement plus faible entre les électrons et les trous. Ainsi, il est aussi probable que les fluctuations d'alliage au sein des potentiels de localisation induisent une séparation spatiale des porteurs importante.

Essayons maintenant d'expliquer l'évolution des temps de déclin avec l'énergie d'émission. Si nous observions des boîtes quantiques avec une composition homogène, les grosses boîtes, émettant à plus basse énergie et confinant mieux les porteurs auraient des temps de déclin plus courts. Nous observons l'inverse. Si nous considérons des fluctuations d'alliage au sein d'une boîte quantique, les trous auront plus tendance à être confinés au niveau de fluctuations de potentiel du fait de leur masse plus lourde. Les images de microscopie électronique par transmission présentées au paragraphe 2.5 du chapitre 2 nous montrent en particulier que les couches de CdSe sont plus riches du côté de la deuxième barrière. Nous utilisons donc la forme de potentiel décrite dans la figure 3.4 pour expliquer la variation des temps de déclin avec l'énergie d'émission. Avec un tel potentiel, le trou peut se retrouver confiné sur le bord de la boîte, alors que la fonction d'onde de l'électron est plus centrée au centre de la boîte. En augmentant la taille de la boîte, on diminue de plus en plus le recouvrement des fonctions d'onde, ce qui explique un rallongement des temps de vie.

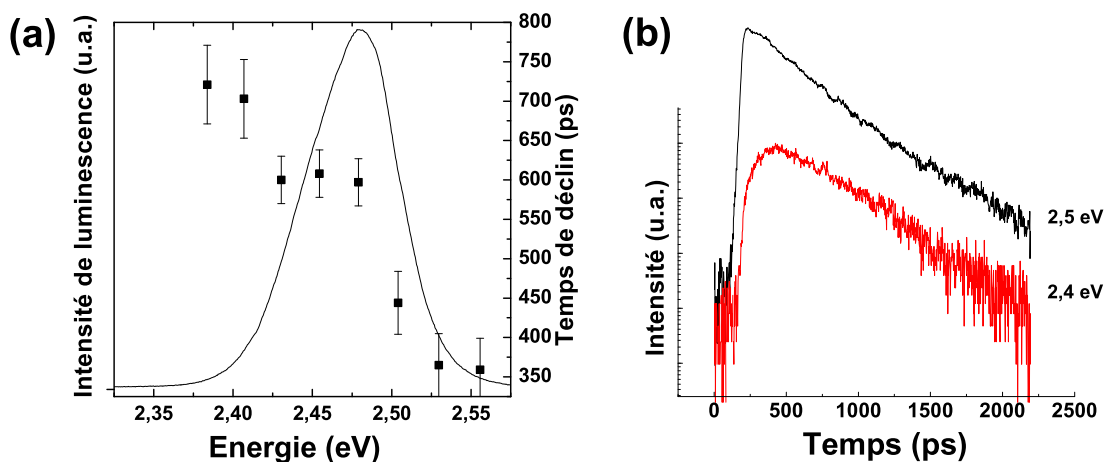


FIG. 3.5 – a) Spectre de photoluminescence intégré en temps de l'échantillon M1572 (aucun traitement de la couche CdSe) et temps de déclin mesurés en fonction de l'énergie d'émission. b) Mesure du déclin de la luminescence dans des fenêtres spectrales de 0.5 nm à des énergies d'émission de 2.4 et 2.5 eV.

Boîtes réalisées par recuit sous flux de sélénium

La figure 3.6 présente les études de temps de déclin en fonction de l'énergie d'émission à 10K pour l'échantillon M1599 dont la couche de CdSe a subi un recuit de 20 minutes sous sélénium à 340°C avant encapsulation. Pour cet échantillon, le spectre d'émission à 10K se situe dans la même zone spectrale que pour M1572. Par rapport à M1572, nous avons cependant vu que le recuit induisait une apparition de deux gaussiennes dans le spectre d'émission, la gaussienne basse énergie étant prédominante. Nous voyons aussi que

les temps de déclin sont beaucoup plus courts pour M1599. Ceci doit être dû au fait que nous avons formé des boîtes de composition plus homogène, présentant un meilleur recouvrement entre l'électron et le trou.

Il est aussi intéressant de remarquer que pour cet échantillon, les temps de vie sont aussi plus courts que dans les boîtes ayant été formées par utilisation de sélénium amorphe (comme dans le cas de M1570). La transition 2D-3D étant beaucoup moins visible que dans le cas de l'utilisation du sélénium amorphe, et le spectre d'émission étant proche en énergie de celui de l'échantillon M1572 pour lequel aucune transition de la couche CdSe n'a été induite, nous pouvons supposer que les boîtes que nous formons par recuit sous sélénium sont des boîtes à fluctuation d'interface de quelques monocouches, formant de grandes terrasses. Ainsi, la dimension latérale des boîtes quantiques est plus importante que dans le cas où du sélénium amorphe est utilisé. Nous nous rapprochons d'un régime de confinement faible et l'interaction coulombienne augmente le recouvrement entre l'électron et le trou.

Nous remarquons cependant que pour cet échantillon aussi, les temps de déclin sont plus court du côté haute énergie de la distribution de boîtes : ils varient de 180 ps à 320 ps entre le flanc haute énergie et le flanc basse énergie du spectre d'émission. Pour cet échantillon, il doit aussi exister des inhomogénéités de composition séparant l'électron et le trou du côté basse énergie de la distribution de boîtes. Seule l'utilisation du sélénium amorphe nous permet d'observer des temps de déclin quasi constants sur tout le spectre d'émission d'une distribution de boîtes.

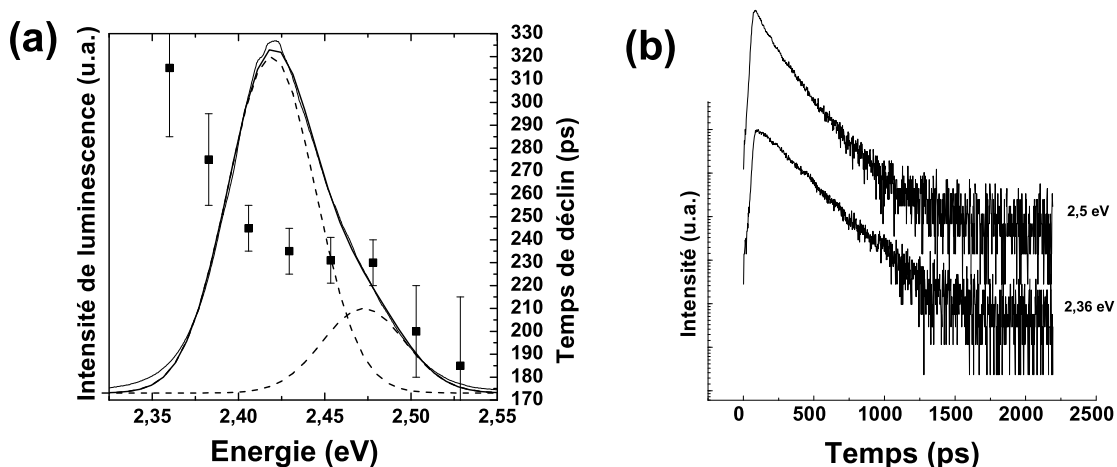


FIG. 3.6 – a) Spectre de photoluminescence intégré en temps de l'échantillon M1599 (recuit de la couche CdSe pendant 20 minutes à 340°C sous sélénium) et temps de déclin mesurés en fonction de l'énergie d'émission. b) Mesure du déclin de la luminescence dans des fenêtres spectrales de 0.5 nm à des énergies d'émission de 2.36 et 2.5 eV.

3.1.3 Evolution du temps de déclin et de l'intensité d'émission avec la température

Temps de vie radiatif et dimensionnalité

Pour les hétérostructures de semiconducteurs, le comportement du temps de vie radiatif τ_r avec la température T est une signature de la dimensionnalité du confinement des excitons.

Pour des excitons confinés dans un puits quantique 2D, le temps de vie radiatif croît linéairement avec la température, ce qui est une conséquence de la dispersion parabolique de l'énergie en fonction du vecteur d'onde dans le plan du puits. Pour respecter à la fois la conservation de l'énergie et de l'impulsion, seuls les excitons tels que le vecteur d'onde dans le plan k_{\parallel} est inférieur à celui du photon $k_{\gamma} (= \frac{E}{\hbar c})$ émis peuvent se recombiner radiativement. Pour des températures proches du zéro absolu, $k_{\parallel} \approx 0$, mais quand la température augmente, la population des excitons tels que $k_{\parallel} > k_{\gamma}$ devient rapidement importante. Il faut alors attendre que ces excitons relaxent pour qu'ils puissent émettre et il en résulte un allongement notable de leur durée de vie. Pour des températures suffisamment élevées telles que seule une petite fraction des excitons ont un $k_{\parallel} < k_{\gamma}$, la dépendance linéaire du temps radiatif en fonction de la température peut se mettre sous la forme [172] :

$$\tau_r(T) = \frac{\tau_0 k_B T}{E_{cinmax}^X} \quad (3.1)$$

où $\tau_0 = 1/\Gamma_0$ est le temps de vie radiatif à $k_{\parallel} = 0$, relié à la largeur à mi-hauteur en énergie des raies excitoniques zéro-phonon par la relation d'Heisenberg $\Delta E \cdot \tau_0 = \hbar$ et E_{cinmax}^X est l'énergie cinétique maximale que peut avoir un exciton se recombinant radiativement :

$$E_{cinmax}^X = \frac{\hbar^2 k_{\parallel max}^2}{2M} \quad (3.2)$$

où M est la masse de l'exciton, somme de la masse du trou et de celle de l'électron ($M = m_h^* + m_e^*$) et $k_{\parallel max}$ est le vecteur d'onde dans le plan maximal des excitons pouvant se recombiner radiativement. On peut donc mettre l'évolution du temps radiatif avec la température sous la forme :

$$\tau_r(T) = \frac{2M k_B T}{\hbar^2 k_{\parallel max}^2} \tau_0 \quad (3.3)$$

$k_{\parallel max}$ correspond en fait au cas où le photon est émis dans le plan du puits. On peut relier $k_{\parallel max}$ à l'énergie d'émission par la relation :

$$\hbar k_{\parallel max} = n \frac{E_{PL}}{c} \quad (3.4)$$

où n est l'indice optique de l'échantillon ($n \approx 2.7$ à 10K pour ZnSe à 500 nm) E_{PL} est l'énergie de luminescence du puits ($E_{PL} \approx 2.7$ eV pour les couches de mouillages des échantillons de boîtes de CdSe formées avec utilisation de sélénium amorphe). On en déduit une énergie cinétique maximale E_{cinmax}^X des excitons pouvant se recombiner radiativement seulement de l'ordre de 0.2 meV. Ainsi, à partir de 2K, seule une petite fraction des excitons ont un $k_{\parallel} < k_{\gamma}$. Le comportement linéaire du temps de vie radiatif a été vérifié expérimentalement par Gurioli et al. [173, 174] dans des puits quantiques GaAs/GaAlAs et par Marsal et al. [70] dans des puits CdTe.

Dans le cas d'excitons confinés dans des boîtes quantiques avec une densité d'états discrète, le temps de vie radiatif reste constant en fonction de la température, tant que l'énergie thermique est petite comparée à la séparation entre les niveaux d'énergie.

Evolution du temps de déclin avec la température

Si on note n la population de paires électron-trou à l'instant t (résultant de l'injection laser à $t = 0$), les recombinaisons radiative (avec un temps caractéristique τ_r), ainsi que les canaux de désexcitation non radiatifs (avec un temps caractéristique τ_{nr}) peuvent participer à la diminution du nombre de porteurs. Le temps de déclin τ que nous mesurons est relié au temps de vie radiatif et au temps de vie non radiatif par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.5)$$

En pratique, le déclin est donné par le temps le plus court entre τ_r et τ_{nr} . A basse température, les canaux de désexcitation non radiatifs ne sont pas accessibles et $\tau \approx \tau_r$. A haute température, l'énergie thermique permet aux porteurs d'atteindre les canaux de désexcitation non radiatifs : $\tau \approx \tau_{nr}$ avec $\tau_{nr} = \tau_{0nr} \cdot \exp(E_a/k_B T)$, où E_a est l'énergie d'activation à franchir pour atteindre les canaux de désexcitation non radiatifs. La mesure des temps de déclin dans la gamme haute énergie nous permet de déterminer directement cette énergie d'activation [174]. Nous pouvons attribuer l'activation des canaux non radiatifs de désexcitation à l'échappement du moins bien confiné des deux porteurs, c'est à dire le trou. Nous pouvons aussi définir la température seuil T_0 à partir de laquelle les désexcitations non radiatives deviennent dominantes. A cette température, les temps de recombinaison radiatifs et non radiatifs sont égaux :

$$\tau_r(T_0) = \tau_{nr}(T_0) = \tau_{0nr} \cdot \exp(E_a/k_B T_0) \quad (3.6)$$

Dans le cas d'un exciton confiné sur un seul niveau discret d'une boîte quantique, τ_r est constant et :

$$T_0 = \frac{E_a}{k_B \cdot \ln(\tau_r/\tau_{0nr})} \quad (3.7)$$

Cette température est d'autant plus importante que E_a est grande. Dans les boîtes CdTe/ZnTe, elle est au maximum de l'ordre de 70K [70], alors que dans les boîtes CdSe, des valeurs de T_0 de 130K [175] ont été mesurées, ce qui est dû à un meilleur confinement des porteurs. Passow et al. [129] mesurent une localisation des porteurs dans leurs boîtes quantiques CdSe/ZnSe jusqu'à 100K. Nous verrons que nos procédures de croissances nous permettent de garder une localisation dans les boîtes jusqu'à des températures de l'ordre de 200K.

Evolution de l'intensité intégrée avec la température

L'intensité intégrée de luminescence est proportionnelle au taux de recombinaison radiatif ($\propto \frac{1}{\tau_r}$) par rapport au taux de recombinaison total ($\propto \frac{1}{\tau}$) [174] :

$$I \propto \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \quad (3.8)$$

A haute température, les canaux de désexcitation non radiatifs deviennent dominants et $\tau_r \gg \tau_{nr}$. On a alors :

$$I \propto \frac{1}{\tau_r} \cdot \tau_{nr} = \frac{1}{\tau_r} \cdot \tau_{0nr} \cdot \exp(E_a/k_B T) \quad (3.9)$$

Dans le cas où le temps de vie radiatif est constant (pour des excitons localisés sur les niveaux discrets d'une boîte quantique par exemple), d'après cette formule, nous nous

attendons à mesurer la même énergie d'activation par des mesures de temps de déclin avec la température ou par des études d'intensité avec la température. Cependant, nous avons systématiquement mesuré une énergie d'activation environ deux fois plus grande à partir de l'évolution de l'intensité avec la température. Nous n'avons pas trouvé d'explication physique à cette observation.

Remarque : dans le cas où nous étudions l'évolution de l'intensité d'émission des boîtes, nous mesurons à haute température une énergie d'activation moyennée sur toute la gamme spectrale d'émission, alors que l'étude des temps de déclin nous permet de mesurer l'énergie d'activation en fonction de l'énergie d'émission des boîtes. Par ailleurs, le temps de vie radiatif τ_r qui intervient au dénominateur dans l'expression de l'intensité intégrée (équation 3.8) peut varier avec la température dans le cas d'un puits quantique ou dans le cas où les porteurs peuvent atteindre les niveaux excités d'une boîte quantique par activation thermique. Ainsi, la détermination de l'énergie d'activation pour atteindre les canaux de désexcitation non radiatifs est moins directe par l'étude de l'évolution de l'intensité intégrée en temps avec la température que par l'étude de l'évolution des temps de déclin. Cependant, même si les recombinaisons radiatives restent dominantes à basse température, ce qui se traduit par une mesure d'un temps de déclin constant avec la température dans le cas de boîtes quantiques, des canaux de désexcitation non radiatifs peuvent commencer à intervenir dans le processus de désexcitation, sans que l'on puisse pour autant mesurer une variation du temps de déclin. L'étude de l'intensité intégrée avec la température nous indique à partir de quelle température des canaux de désexcitation non radiatifs commencent à être atteints, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité intégrée, cette diminution devenant exponentielle quand les processus de désexcitation non radiatifs deviennent dominants.

3.1.4 Comparaison des comportements en température entre différents échantillons

Nous allons étudier pour différents échantillons l'évolution de l'intensité d'émission des boîtes et des temps de déclin avec la température. Les mesures de temps de déclin ont été réalisées en macrophotoluminescence sur un ensemble de boîtes en sélectionnant dans le spectre d'émission à 10K des fenêtres spectrales de 1.5 meV de large. Nous verrons au paragraphe 3.2 que l'énergie d'émission d'une boîte quantique unique CdSe suit en température l'évolution de l'énergie de bande interdite de ZnSe donnée par R.Pässler [34]. Ainsi, pour mesurer le temps de déclin des mêmes boîtes à chaque température, nous avons décalé la fenêtre spectrale selon la variation de l'énergie de bande interdite de ZnSe en fonction de la température.

Toutes les mesures effectuées sur l'émission des boîtes ont été réalisées en condition de faible densité d'excitation ($\approx 0.5 \text{ W/cm}^2$) avec moins d'un exciton généré par boîte à chaque impulsion excitatrice. Nous nous sommes assurés que nous étions bien dans ces conditions en comparant les spectres d'émission normalisés et les temps de déclin à 10 K à différentes densités d'excitation : quand la forme du spectre et les temps de déclin ne changent pas lorsque l'on fait varier la puissance d'excitation d'un facteur 10, nous sommes alors sûrs d'être en condition de faible excitation.

Boîtes réalisées par utilisation de sélénium amorphe

La figure 3.7 présente les spectres intégrés en temps de l'émission des boîtes quantiques de l'échantillon M1570, normalisés pour pouvoir facilement les comparer, mesurés tous les

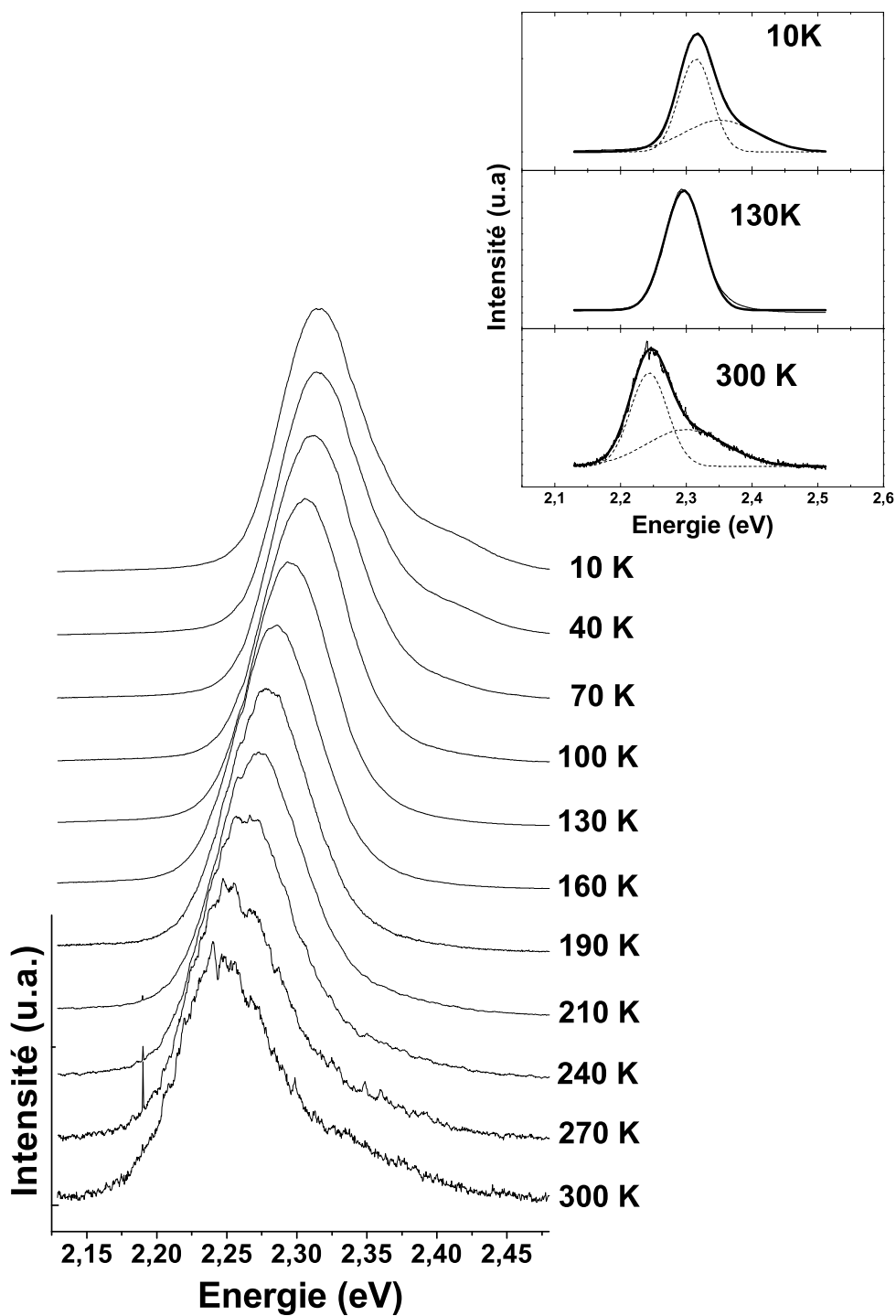


FIG. 3.7 – Spectres de photoluminescence intégrés en temps et normalisés de l'échantillon M1570, mesurés tous les 10 K, pour une excitation à 400 nm procurée par un laser titane saphir doublé. L'insert présente les ajustements par des gaussiennes des spectres à 10 K, 130 K et 300 K.

30 K, avec une excitation dans les barrières procurée par un laser titane saphir pulsé doublé

à 400 nm. Rappelons que l'échantillon M1570 a été obtenu par utilisation de sélénium amorphe et par recuit sous sélénium. L'insert compare les spectres à 10 K, à 130K et à 300K.

Nous voyons que le spectre à 10 K peut être ajusté par deux gaussiennes ainsi que le spectre à 300 K. Par contre, le spectre à 100 K ne présente qu'une seule composante. Plus précisément, la composante haute énergie est visible jusqu'à environ 100 K et réapparaît vers 200K. Ce comportement indique qu'à basse température, les charges se recombinaient dans les boîtes vers lesquelles elles ont transféré après l'impulsion excitatrice. Nous observons donc l'émission de la distribution haute énergie, ainsi que l'émission de la distribution basse énergie. Quand la température augmente, les porteurs peuvent s'échapper de la distribution de boîtes haute énergie grâce à l'énergie thermique qui permet aux charges d'accéder à la couche de mouillage. Ensuite, au dessus de 200K, l'énergie thermique est suffisante pour redistribuer les charges dans les deux distributions de boîtes. Le transfert entre les deux distributions a lieu par l'intermédiaire de la couche de mouillage dont la densité d'états importante permet aux porteurs de franchir les barrières énergétiques avec une énergie thermique relativement faible.

Passow et al. [129] qui obtiennent aussi une émission bimodale quand ils encapsulent leur couche de CdSe en MBE, observent également un changement de l'allure de leur spectre avec la température : la gaussienne haute énergie dont la contribution est faible à basse température devient dominante à plus haute température. Ils attribuent ce comportement à une thermalisation des excitons d'états localisés vers un puits quantique.

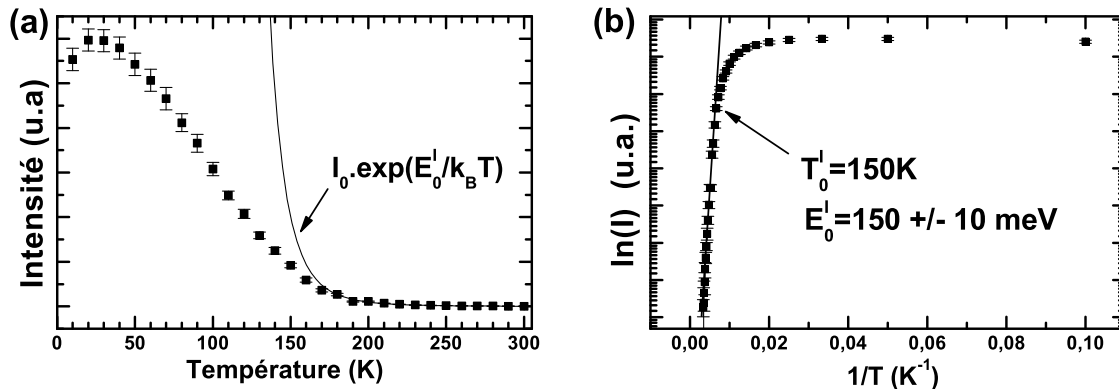


FIG. 3.8 – a) Intensité de luminescence provenant de l'émission des boîtes de l'échantillon M1570 en fonction de la température pour une excitation avec un laser titane saphir doublé à 400 nm et à faible densité d'excitation ($\approx 0.5 \text{ W/cm}^2$). b) logarithme de l'intensité en fonction de l'inverse de la température : détermination de la température T_0^I à partir de laquelle la décroissance de l'intensité devient exponentielle et mesure de l'énergie d'activation E_a^I correspondant à cette décroissance exponentielle.

La figure 3.8 a) présente l'évolution de l'intensité de luminescence de l'émission des boîtes de l'échantillon M1570 en fonction de la température mesurée par intégration de l'aire sous les spectres de luminescence des boîtes, toujours pour une excitation dans les barrières avec un laser titane saphir pulsé et doublé. Nous voyons que l'intensité de luminescence décroît dès 30K. La figure 3.8 b) représente le logarithme de l'intensité en fonction de l'inverse de la température. Cette représentation nous montre que le déclin de la luminescence devient exponentiel à partir de $T_0^I=150\text{K}$ et nous mesurons alors une énergie d'activation pour le

déclin de la luminescence $E_a^I = 150 \pm 10$ meV.

La décroissance de l'intensité de luminescence à partir de 30 K peut être due au fait qu'à partir de cette température, une partie des porteurs dans les boîtes peuvent s'échapper dans la couche de mouillage et ainsi accéder à des canaux de désexcitation non radiatifs. Cependant, comme l'excitation a lieu dans les barrières, la décroissance de l'intensité de luminescence peut aussi être due à une capture moins efficace des charges générées dans les barrières par les boîtes. Effectivement, les charges peuvent se désexciter sur des défauts non radiatifs pendant le transfert, dans les barrières et la couche de mouillage, avant d'accéder aux boîtes.

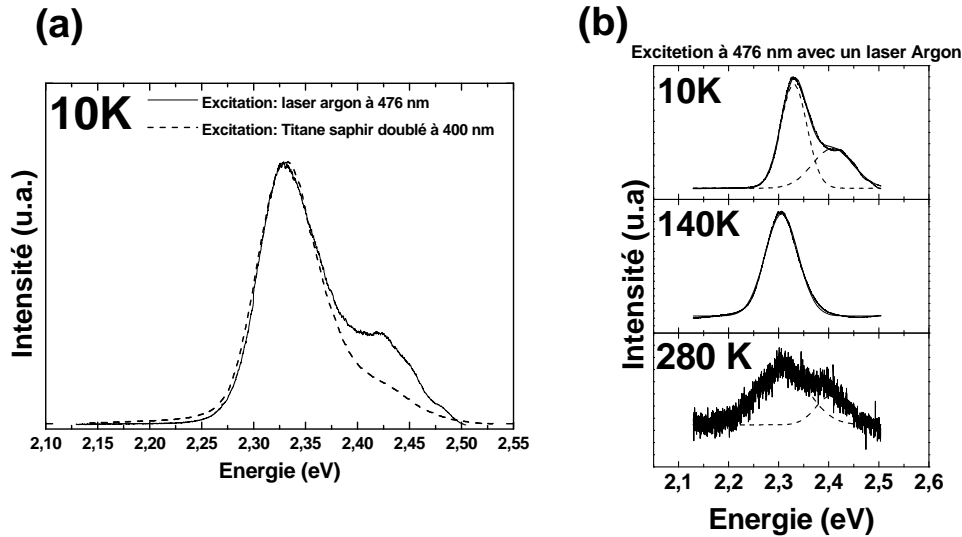


FIG. 3.9 – a) comparaison des spectres de photoluminescence de l'échantillon M1570 à 10 K pour une excitation avec un laser argon à 476 nm et une excitation avec un laser titane saphir doublé à 400 nm. b) Spectres de luminescence ajustés par des gaussiennes à 10K, 140K et 280K dans le cas d'une excitation à 476 nm.

Pour étudier le rôle des processus de capture des charges pendant leur transfert vers les boîtes, nous avons aussi mesuré les spectres de photoluminescence en fonction de la température en utilisant un laser continu argon à 458 nm (2.706 eV) et à 476 nm (2.604 eV). Dans ces conditions, l'excitation est sous la barrière et sous l'énergie d'émission de la couche de mouillage, qui est observée à 2.74 eV à forte densité d'excitation. Ainsi, nous nous affranchissons d'éventuelles pertes de charges dans la barrière et dans la couche de mouillage lors du transfert des charges vers les boîtes, celles-ci étant directement créées dans les boîtes. L'allure des spectres observés change : la figure 3.9a) compare les spectres obtenus à 10 K avec une excitation à 400 nm avec un laser titane saphire et avec une excitation à 476 nm avec un laser argon. Nous constatons que pour une excitation à 476 nm, l'intensité relative de la distribution haute énergie est plus importante dans le spectre d'émission, ce qui montre que nous peuplons plus les boîtes émettant à haute énergie que dans le cas où les charges sont créées dans les barrières avec une excitation à 400 nm. Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que lorsque les charges sont générées dans les barrières, elles relaxent vers les boîtes en passant par la couche de mouillage et ont alors plus tendance à peupler les boîtes plus grosses, dont les niveaux confinés sont plus bas en énergie. Nous voyons ainsi que le processus de capture des charges par les boîtes intervient dans la forme des spectres

d'émission. Cependant, l'évolution des spectres avec la température reste similaire : avec une excitation sous la couche de mouillage, nous observons toujours que l'émission de la distribution haute énergie disparaît vers 100K et réapparaît vers 200K (figure 3.9b)).

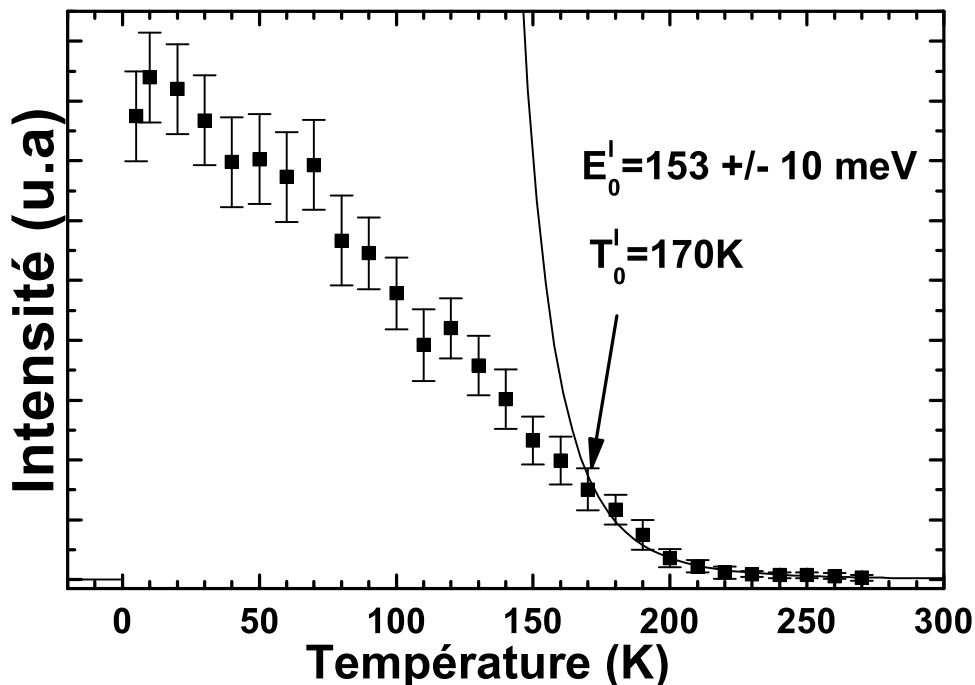


FIG. 3.10 – Intensité de luminescence provenant de l'émission des boîtes de l'échantillon M1570 en fonction de la température pour une excitation avec un laser argon à 458 nm et à faible densité d'excitation ($\approx 1 \text{ W/cm}^2$).

Regardons maintenant comment évolue l'intensité de luminescence des boîtes avec la température dans le cas où l'énergie d'excitation est inférieure à l'énergie de bande interdite de la couche de mouillage et est procurée par un laser argon à 458 nm (figure 3.10). Nous observons sensiblement le même comportement que dans le cas où un laser titane saphir est utilisé, avec une décroissance de l'intensité de luminescence à partir de 40K, cette chute de l'intensité devenant exponentielle avec une énergie d'activation de 153 meV à partir de 170 K. Ainsi, la décroissance de l'intensité de luminescence dans le cas où l'excitation a lieu dans les barrières à 400 nm n'est pas due à une capture moins efficace des porteurs par les boîtes, mais est certainement due à un échappement des porteurs dans les boîtes vers la couche de mouillage, les processus de désexcitation non radiatifs devenant dominants à partir d'environ 170K (température à partir de laquelle la décroissance de l'intensité devient exponentielle).

Remarque : Dans toutes ces caractérisations, nous avons considéré l'intensité totale de luminescence, somme de l'intensité de la distribution basse énergie et de l'intensité de la distribution haute énergie, car, comme les deux distributions se recouvrent énergétiquement, il est difficile d'attribuer de manière quantitative une fraction de l'intensité à chaque distribution, en particulier quand l'intensité de la distribution haute énergie devient très faible pour les températures intermédiaires. Aussi, l'énergie d'activation mesurée par l'étude de l'évolution de l'intensité avec la température est une moyenne sur tout le spectre d'émission,

l'énergie d'activation n'étant *a priori* pas la même pour toutes les tailles de boîtes.

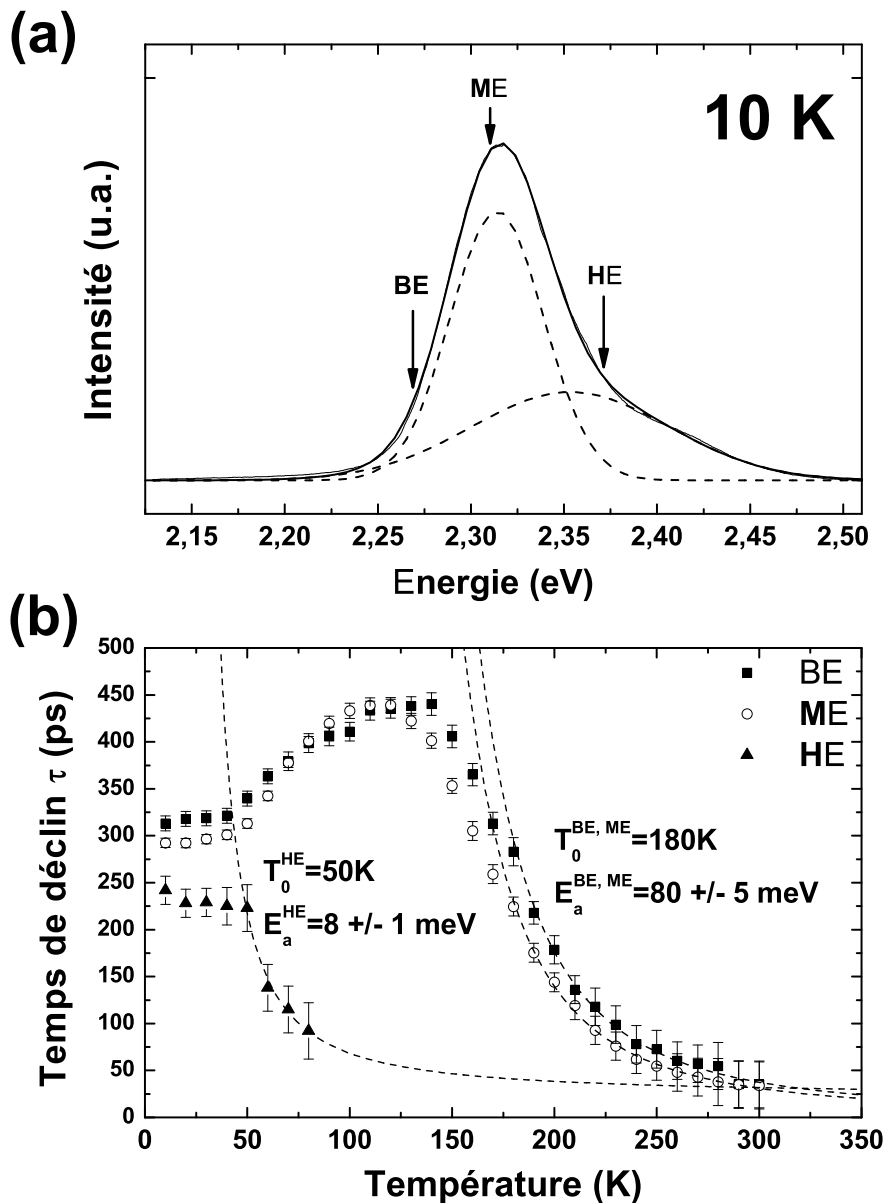


FIG. 3.11 – a) Spectre de luminescence intégré en temps à 10 K de l'échantillon M1570 (obtenu avec un laser titane saphir doublé à 400 nm) avec le repérage des trois positions spectrales BE, ME et HE qui ont été utilisées pour mesurer l'évolution des temps de déclin avec la température. b) Temps de déclin en fonction de la température pour les trois positions spectrales BE, ME et HE.

La figure 3.11 présente l'évolution avec la température des temps de déclin de l'échantillon M1570 pour trois positions spectrales à 10 K : une à 2.27 eV (position notée BE), correspondant au flanc basse énergie de la distribution basse énergie, une à 2.31 eV (position notée ME), correspondant au maximum de l'émission de la distribution basse énergie et enfin une à 2.36 eV (position notée HE), correspondant au maximum de l'émission de la

distribution haute énergie (figure 3.11 a)). Pour la position spectrale haute énergie, l'émission de la distribution haute énergie se superpose avec celle de la distribution basse énergie. Nous avons cherché à mesurer le temps de déclin correspondant à l'émission de la distribution haute énergie en ajustant sur le déclin de la luminescence aux temps courts la somme de deux exponentielles décroissantes, une correspondant au temps de déclin de la distribution basse énergie et une autre correspondant au temps de déclin de la distribution haute énergie. Nous avons ainsi pu mesurer le temps de déclin correspondant à l'émission de la distribution haute énergie jusqu'à 90K, l'émission de la distribution haute énergie n'étant plus assez importante au-delà de cette température.

Nous voyons que le temps déclin de la distribution haute énergie est constant et vaut environ 240 ps jusqu'à 50K, ce qui montre que la gaussienne haute énergie correspond bien à une distribution de boîtes avec une localisation des excitons sur des niveaux discrets, les processus de recombinaison radiatifs étant dominants jusqu'à $T_0^{HE} = 50K$. Au delà de 50 K, le temps de déclin décroît exponentiellement avec une énergie d'activation $E_a^{HE} = 8.5 \pm 1$ meV, ce qui correspond à une activation des canaux non radiatifs de désexcitation.

Pour les deux positions spectrales ME et BE, le temps de déclin est constant et égal à environ 300 ps jusqu'à 40K. Entre 40K et 130K environ, les temps de déclin augmentent pour atteindre des valeurs de l'ordre de 450 ps. Au delà de 140K, le temps de déclin diminue. Les canaux non radiatifs deviennent majoritaires dans les processus de désexcitation à partir de $T_0^{BE} = T_0^{ME} = 180K$ pour les deux positions spectrales ME et HE et les temps de déclin décroissent alors exponentiellement avec une énergie d'activation $E_a^{BE} = E_a^{ME} = 80 \pm 5$ meV.

Une remontée des temps de déclin au delà de 40K a aussi été observée sur des boîtes uniques par Patton et al. [74], mais n'a pas été clairement expliquée. Un modèle simple présenté dans le paragraphe suivant nous montrera que la remontée du temps de déclin peut être attribuée à un échappement des trous des niveaux s des boîtes vers les niveaux p du fait de l'énergie thermique, les électrons restant sur les niveaux s . Un électron dans un niveau s ne pouvant pas se recombinaison avec un trou dans un niveau p , le temps de vie radiatif augmente. Ainsi, nous interprétons la remontée des temps de déclin par une évolution indépendante de l'électron et du trou sur différents niveaux discrets, ce qui suppose que nous sommes dans un régime proche du régime de confinement fort (cf. paragraphes 1.2.2 et 1.2.3 du chapitre 1).

La température à partir de laquelle les temps de déclin diminuent exponentiellement correspond, à 10K près à celle à partir de laquelle l'intensité intégrée décroît exponentiellement. Remarquons que l'énergie d'activation mesurée pour les positions spectrales BE et ME à partir de la décroissance exponentielle des temps de déclin est alors environ deux fois plus faible que l'énergie d'activation E_a^I mesurée à partir de la décroissance exponentielle de l'intensité de luminescence à haute température.

La remontée des temps de déclin au delà d'une certaine température a été systématiquement observée dans le cas où nous avons fait transiter la couche de CdSe par utilisation de sélénium amorphe. Ainsi, la figure 3.12 a) présente l'évolution du temps de déclin mesurée au niveau du maximum de l'émission de boîtes à 10K en fonction de la température pour l'échantillon M1554, également obtenu par utilisation de sélénium amorphe. Nous voyons le même comportement en température que pour les positions spectrales BE et ME de l'échantillon M1570 avec des temps de déclin quasiment constants jusqu'à 50K, puis une remontée et enfin une décroissance exponentielle avec une énergie d'activation $E_a^{QDs} = 82 \pm 5$ meV à partir de $T_0 = 170K$.

Pour cet échantillon, la couche de mouillage était visible à faible densité d'excitation.

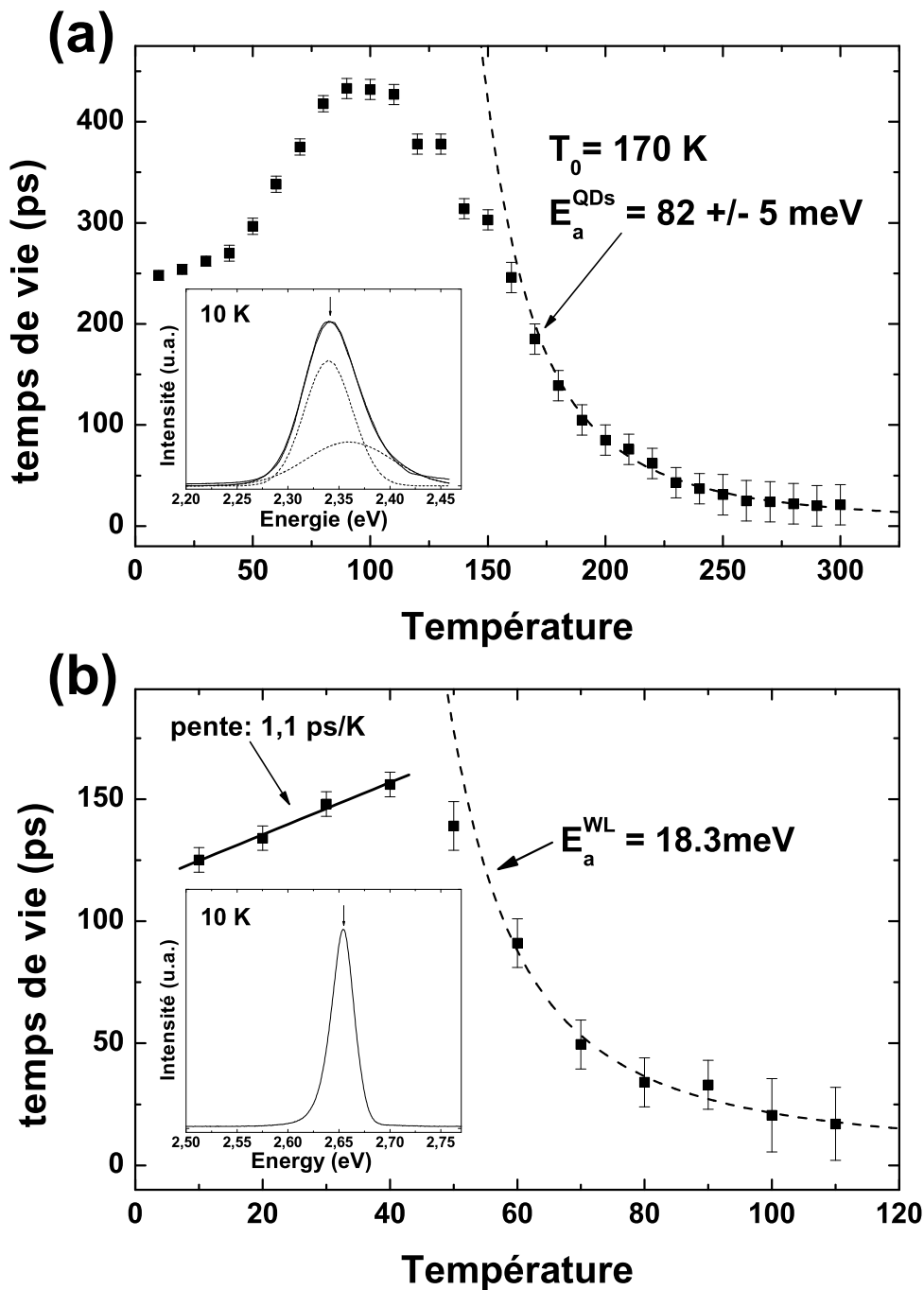


FIG. 3.12 – Etude en fonction de la température des temps de déclin de l'échantillon M1554 : a) Temps de déclin en fonction de la température mesurés au niveau du maximum de l'émission des boîtes à 10K. b) Temps de déclin mesurés en fonction de la température au niveau de la couche de mouillage. Les inserts montrent les spectres de luminescence des boîtes et de la couche de mouillage mesurés à 10K et les flèches indiquent les énergies auxquelles nous avons mesuré les temps de déclin.

Ceci est peut-être dû au fait que pour cet échantillon, les boîtes sont moins denses ou les

longueurs de diffusion des porteurs dans la couche de mouillage sont plus faibles que dans d'autres échantillons. Pour cet échantillon, nous avons donc pu mesurer le temps de déclin de la couche de mouillage en fonction de la température en conditions de faible densité d'excitation (figure 3.12 b)). Nous voyons qu'il augmente linéairement avec la température à raison de 1.1 ps/K jusqu'à 40 K, ce qui est une signature d'une localisation dans une couche 2D. Cette émission est donc bien due à l'existence d'une couche de mouillage, qui est formée avec les boîtes dans le cas où nous utilisons du sélénium amorphe.

Remarque : la pente de l'augmentation linéaire avec la température des temps de déclin de la couche de mouillage nous donne une durée de vie intrinsèque de l'exciton $\tau_0 = 2.5$ ps (cf. équation 3.3). Avec la relation d'incertitude d'Heisenberg, nous trouvons que cette durée de vie intrinsèque correspond à une largeur de raie excitonique zéro-phonon $\Gamma_0 = 260$ μeV . Astakhov et al. [176, 177] mesurent par réflectivité des valeurs de Γ_0 de l'ordre de 200 μeV dans des puits quantiques à base de ZnSe. Kelkar et al. [178] déduisent une valeur de Γ_0 de 300 μeV dans des puits quantiques CdZnSe à partir de la mesure de la séparation de Rabi observée en couplage fort. Ainsi, ces valeurs sont en bonne accord avec la valeur de Γ_0 que nous estimons.

Boîtes réalisées par recuit sous sélénium

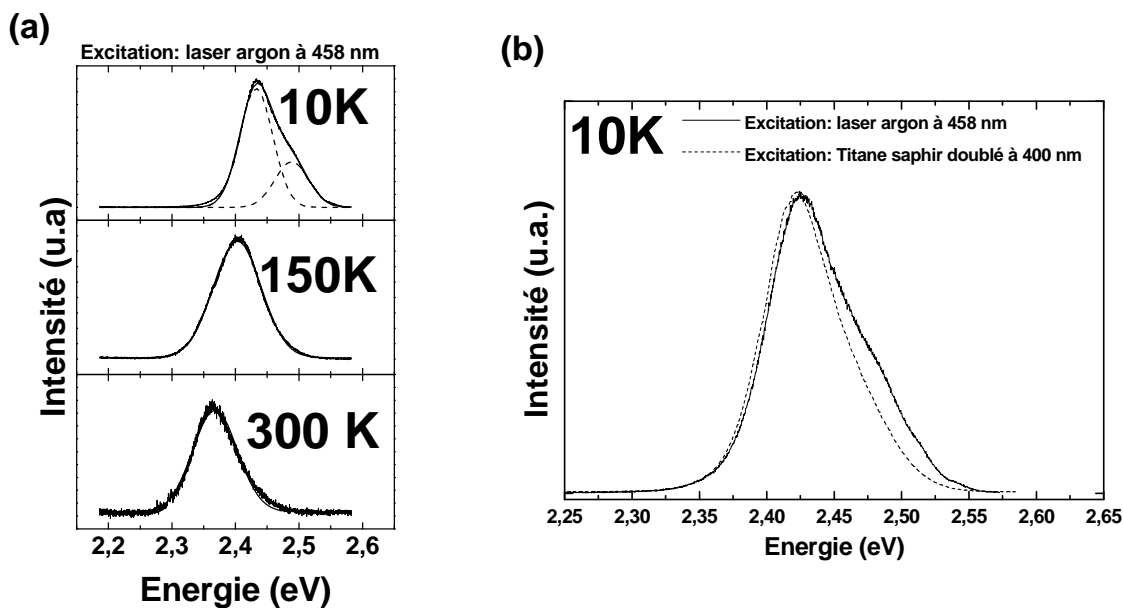


FIG. 3.13 – a) Spectres de luminescence ajustés par des gaussiennes à 10K, 150K et 300K de l'échantillon M1599 dans le cas d'une excitation argon à 458 nm. b) Comparaison des spectres de photoluminescence à 10 K pour une excitation avec un laser argon à 458 nm et une excitation avec un laser titane saphir doublé à 400 nm.

La figure 3.13a) présente les spectres de l'émission des boîtes quantiques de l'échantillon M1599, mesurés à 10 K, 150 K et 300 K pour une excitation avec un laser argon à 458nm. L'échantillon M1599 a été obtenu par un recuit sous sélénium de 20 minutes à 340°C de la couche CdSe avant encapsulation. Pour cet échantillon, la composante haute énergie est visible jusqu'à environ 150 K et, contrairement au cas des échantillons ayant été réalisés avec

sélénium amorphe (comme M1570 et M1554), la composante haute énergie dans le spectre d'émission ne réapparaît pas à haute température. De même que dans le cas de l'échantillon M1570, l'allure du spectre d'émission varie avec la longueur d'onde d'excitation, l'émission de la distribution haute énergie étant plus intense dans le cas d'une excitation à 458 nm que dans le cas où les charges sont créées dans les barrières avec une excitation à 400nm (figure 3.13b)).

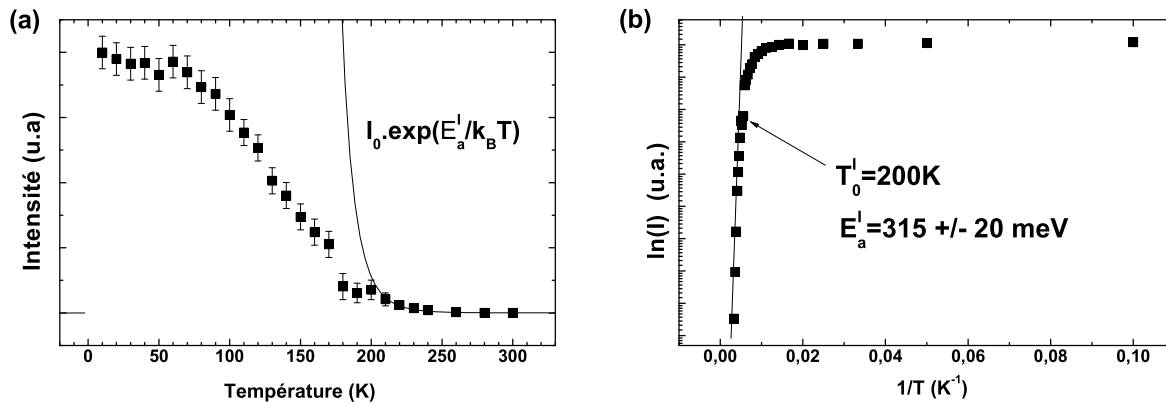


FIG. 3.14 – a) Intensité de luminescence provenant de l'émission des boîtes de l'échantillon M1599 en fonction de la température pour une excitation avec un laser titane saphir doublé à 400 nm et à faible densité d'excitation ($\approx 0.5 \text{ W/cm}^2$). b) logarithme de l'intensité en fonction de l'inverse de la température : détermination de la température T_0^I à partir de laquelle la décroissance de l'intensité devient exponentielle et mesure de l'énergie d'activation E_a^I correspondant à cette décroissance exponentielle.

La figure 3.14 présente l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la température pour une excitation titane saphir à 400 nm. Cette évolution est la même dans le cas où nous utilisons un laser argon. Contrairement au cas de l'échantillon M1570, l'intensité est constante à basse température et ne se met à décroître qu'à partir de 80K, la décroissance devenant exponentielle à partir de $T_0^I=200\text{K}$, avec une énergie d'activation de $E_a^I=315 \pm 20 \text{ meV}$.

La figure 3.15 présente l'évolution avec la température des temps de déclin de l'échantillon M1599 pour trois positions spectrales à 10 K : une à 2.4 eV (position notée BE), correspondant à l'émission du flanc basse énergie de la distribution basse énergie, une à 2.425 eV (position notée ME), correspondant au maximum l'émission de la distribution basse énergie et enfin une à 2.475 eV (position notée HE), correspondant au maximum de l'émission de la distribution haute énergie. Avec cette dernière position spectrale, nous avons pu mesurer les temps de déclin correspondant à la distribution haute énergie jusqu'à une température de 160K, en modélisant le déclin de la luminescence par deux exponentielles, de la même manière que dans le cas de l'échantillon M1570.

Nous voyons que pour la position spectrale HE, le temps de déclin de la distribution haute énergie est constant et vaut environ 240 ps jusqu'à $T_0^{HE}=80\text{K}$, température au delà de laquelle il décroît exponentiellement avec une énergie d'activation de $E_a^{HE}=15,2 \pm 2 \text{ meV}$. Pour les positions spectrales ME et BE, nous observons une légère augmentation des temps de déclin entre 10K et 160K, puis une décroissance qui devient exponentielle à partir d'une température $T_0^{BE/ME}=200\text{K}$ avec une énergie d'activation $E_a^{BE/ME}=150 \pm 10 \text{ meV}$.

Pour cet échantillon, nous mesurons des énergies d'activation supérieures à celles me-

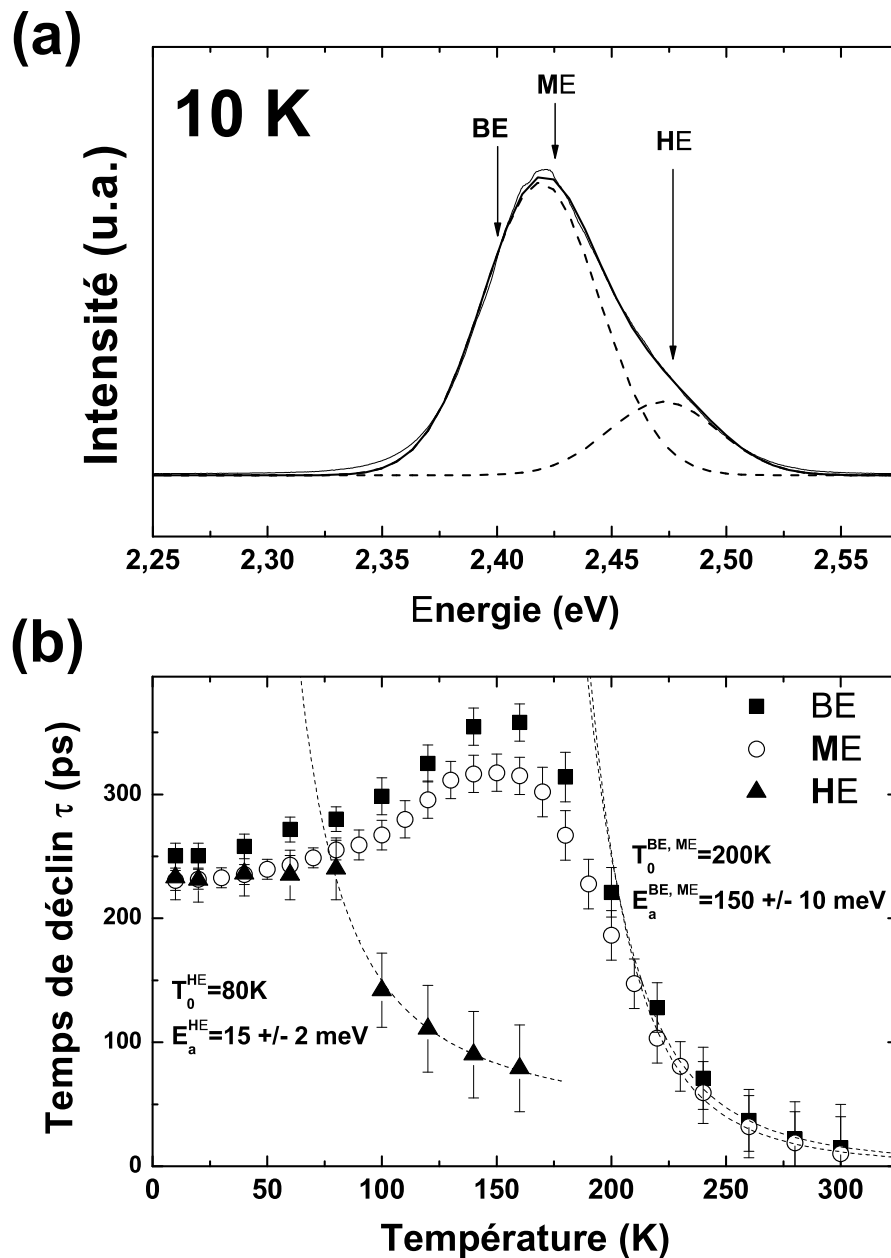


FIG. 3.15 – a) Spectre de luminescence intégré en temps à 10 K de l'échantillon M1599 avec le repérage des trois positions spectrales BE, ME et HE qui ont été utilisées pour mesurer l'évolution des temps de déclin avec la température. b) Temps de déclin en fonction de la température pour les trois positions spectrales BE, ME et HE.

surées sur les échantillons M1554 et M1570. Pour d'autres échantillons pour lesquels les boîtes ont aussi été élaborées par recuit sous sélénium à 340°C, nous n'avons pas mesuré des énergies d'activation aussi importantes. Nous verrons dans le paragraphe suivant que la qualité des barrières joue un rôle important dans les processus de désexcitation non radiatifs. Pour l'échantillon M1599, les défauts dans les barrières doivent être moins nombreux ou plus loin en énergies des niveaux confinés dans les boîtes quantiques. Notons aussi que

les comportements en température sont beaucoup moins reproductibles dans le cas où les boîtes quantiques sont élaborées par recuit sous sélénium.

De même que pour l'échantillon M1570, la décroissance exponentielle des temps de déclin pour les positions spectrales BE et ME est observée sur la même gamme de température à partir de laquelle l'intensité de luminescence chute exponentiellement et nous avons $E_a^I = 2.E_a^{BE/ME}$.

Cas où aucun traitement n'a été réalisé suite à la croissance de la couche CdSe

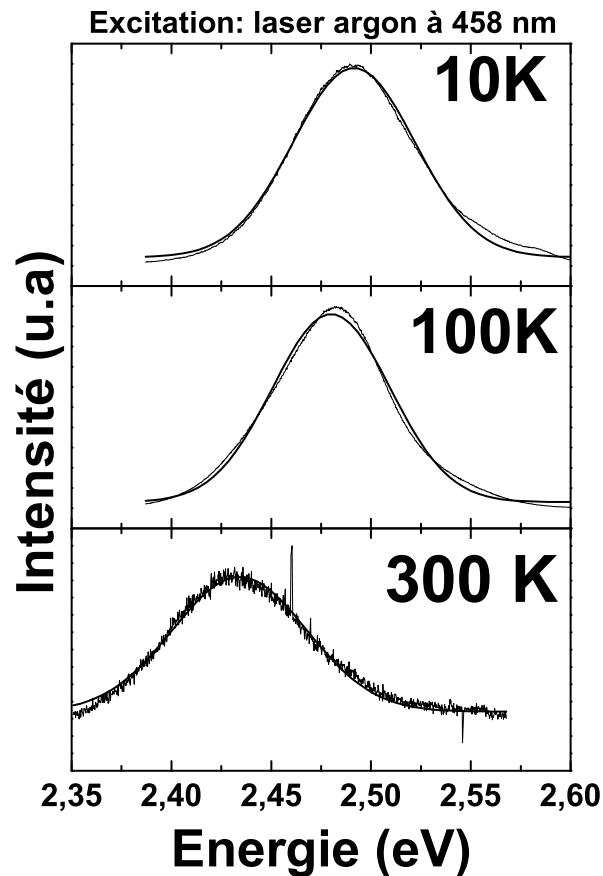


FIG. 3.16 – Spectres de luminescence ajustés par des gaussiennes à 10K, 100K et 300K de l'échantillon M1572 dans le cas d'une excitation argon à 458 nm.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'échantillon M1572 pour lequel la couche de CdSe a été directement encapsulée après croissance, sans faire aucun traitement. Nous avons vu au paragraphe 3.1.1 que le spectre d'émission à 10K de cet échantillon présente une émission asymétrique vers 2.45 eV dans le cas où l'excitation a lieu dans les barrières avec un laser titane saphir doublé. Dans la figure 3.16, nous présentons les spectres à 10K, 100K et 300K, mesurés avec un laser argon à 458 nm comme excitation. Nous voyons que dans ces conditions d'excitation, les spectres d'émission sont quasiment symétriques et peuvent être modélisés par une seule gaussienne. L'asymétrie observée quand l'excitation a lieu dans les barrières n'est donc pas liée à deux formes de localisation différentes (telles

deux distributions de boîtes), mais à un transfert préférentiel des excitons générés dans les barrières vers les potentiels les plus bas. D'ailleurs, dans le cas où nous excitons dans les barrières avec un laser titane saphir, l'asymétrie disparaît totalement vers 100K.

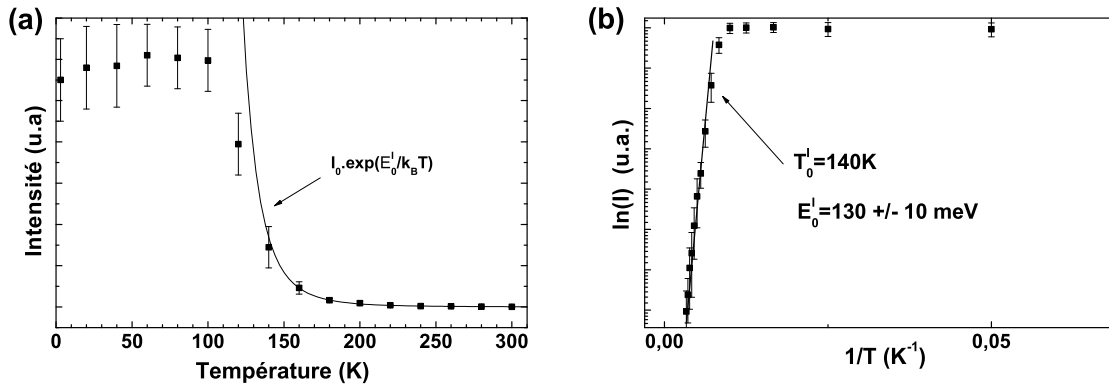


FIG. 3.17 – a) Intensité de luminescence provenant de l'émission des boîtes de l'échantillon M1572 en fonction de la température pour une excitation avec un laser argon à 458 nm, à faible densité d'excitation ($\approx 1 \text{ W/cm}^2$). b) logarithme de l'intensité en fonction de l'inverse de la température : détermination de la température T_0^I à partir de laquelle la décroissance de l'intensité devient exponentielle et mesure de l'énergie d'activation E_a^I correspondant à cette décroissance exponentielle.

L'évolution de l'intensité avec la température (figure 3.17) nous montre que les charges commencent à s'échapper à partir de 120K, la décroissance de l'intensité devenant exponentielle à partir de $T_0^I = 140K$ avec une énergie d'activation $E_a^I = 130 \text{ meV}$.

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution des temps de déclin avec la température pour cet échantillon. Nous avons choisi trois positions spectrales à 10 K : une du côté basse énergie du spectre de luminescence à 2.45 eV (notée BE), une au niveau du maximum du spectre à 2.49 eV (notée ME) et enfin une du côté haute énergie du spectre à 2.52 eV (notée HE). Nous voyons sur la figure 3.18 que pour ces trois positions spectrales, l'évolution du temps de déclin avec la température est sensiblement différente. Cependant, pour les trois positions spectrales, le temps de déclin est constant entre 0 et 40K, ce qui montre que bien que nous n'ayons pas cherché à induire une transition 2D-3D de la couche de CdSe, nous avons quand même une localisation sur des niveaux discrets à basse température. C'est pourquoi, dans la suite, nous parlerons de localisation dans des boîtes pour cet échantillon, ceci pour simplifier la formulation, même si cette localisation a certainement lieu au niveau de rugosités d'interfaces d'un puits de CdSe.

Intéressons nous maintenant à l'évolution des temps de déclin en fonction de la position spectrale. A basse énergie, nous voyons une remontée des temps de déclin entre 50K et 80K. Pour les deux autres positions spectrales, le temps de déclin reste constant jusqu'à environ 90K. Ce qui est très particulier pour cet échantillon est le fait que les temps de déclin redeviennent constants pour les trois énergies d'émission entre 120 et 140K, la décroissance des temps de déclin ne devenant exponentielle qu'à partir de 150K environ. Ainsi, les électrons et les trous semblent se localiser au niveau des mêmes potentiels localisateurs à 120K. Dans les états sur lesquels les électrons et les trous se localisent à cette température, les excitons ont un temps de vie environ deux fois plus court que dans les états discrets sur lesquels ils sont localisés à basse température. Nous pouvons qualitativement expliquer nos

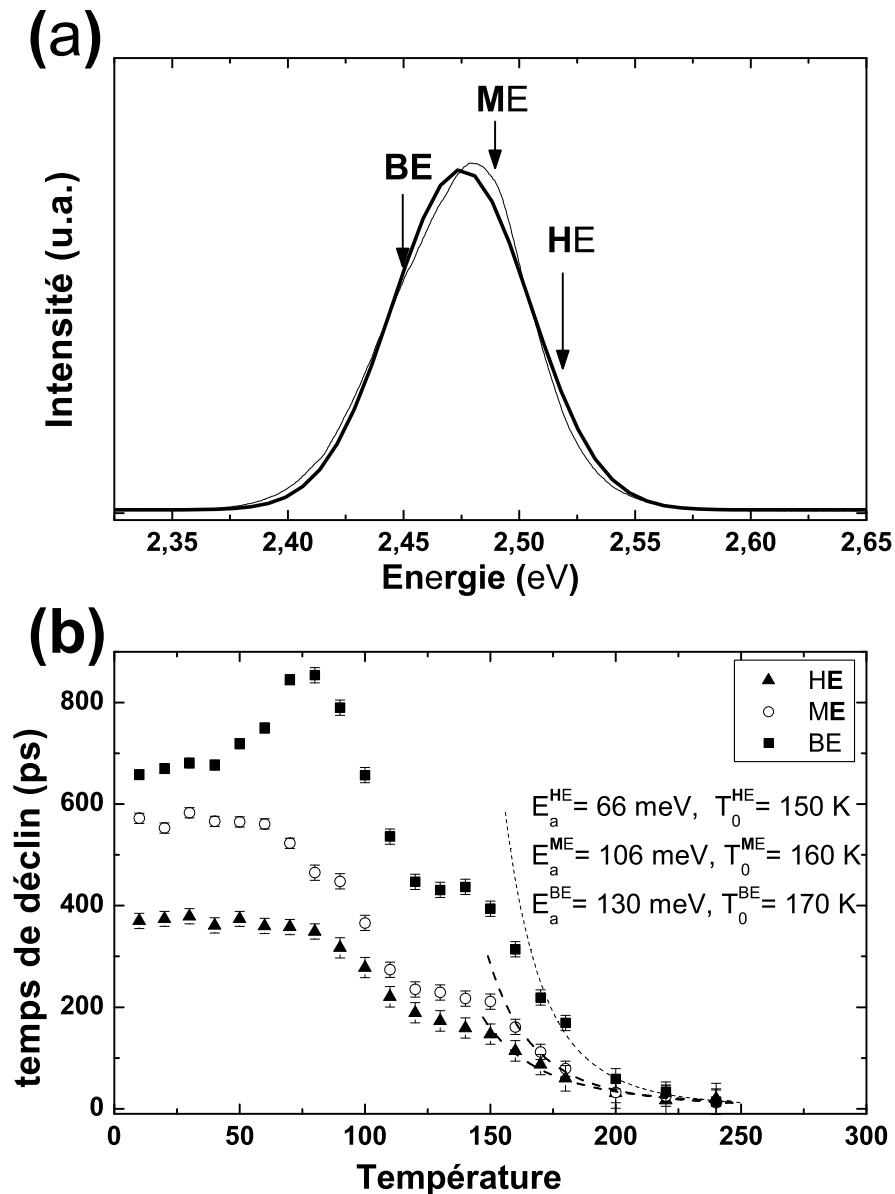


FIG. 3.18 – a) Spectre de luminescence à 10 K de l'échantillon M1572 (excitation titane saphir doublé à 400 nm) et repérage des trois positions spectrales BE, ME et HE qui ont été utilisées pour mesurer l'évolution des temps de déclin avec la température. b) Temps de déclin en fonction de la température pour les trois positions spectrales BE, ME et HE.

observations en raisonnant sur une paire électron-trou dans une boîte :

- Du côté basse énergie, le trou passe du niveau fondamental discret (niveau s d'une boîte par exemple) à un niveau excité à partir de 50K, l'électron restant sur le niveau fondamental. L'électron et le trou étant sur deux niveaux avec des symétries différentes, ils ne peuvent plus se recombiner radiativement et nous observons une remontée des temps de déclin. A partir de 90 K, l'énergie thermique est suffisante pour faire transférer l'électron dans les niveaux excités. L' électron et le trou voient

leur probabilité d'être dans des états de même symétrie augmenter et nous observons donc une diminution des temps de déclin jusqu'à ce que l'électron et le trou soient à nouveau tous les deux localisés dans des états excités de même symétrie.

- Pour les deux autres énergies d'émission (ME et HE), les électrons et les trous transfèrent en même temps du niveau fondamental vers des niveaux excités, car nous n'observons pas de remontée des temps de déclin avant d'atteindre le plateau à 120K.

Ainsi, la remontée des temps de déclin observée du côté basse énergie montre que l'électron et le trou évoluent et se redistribuent séparément sur les niveaux d'énergie dans les plus grosses boîtes (ou fluctuations d'interfaces), alors que pour les petites boîtes la paire électron-trou se comporte plus comme un exciton passant d'un niveau discret à des états excités grâce à l'énergie thermique. Ceci peut s'expliquer qualitativement pour des boîtes présentant des fluctuations d'alliage : nous avons vu que si le trou est localisé sur le bord de la boîte du fait d'une concentration en cadmium plus importante du côté de la deuxième barrière, l'électron et le trou vont être séparés spatialement et cette séparation spatiale va augmenter avec la taille de la boîte (cf. figure 3.4). Nous avons ainsi expliqué le fait que nous observons des temps de vie plus longs du côté basse énergie pour l'échantillon M1572. Cette séparation spatiale a aussi comme effet de diminuer l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, qui ne pourront plus interagir suffisamment pour former un exciton si la séparation devient trop importante pour les plus grosses boîtes.

Le modèle présenté au paragraphe suivant montre que les états excités qui interviennent ici ne peuvent pas être les niveaux p d'une boîte quantique : la densité d'états discrète des niveaux p est trop faible pour avoir une probabilité quasiment égale à 1 d'avoir les porteurs localisés dans des niveaux p , même à haute température. Nous expliquerons la localisation sur des niveaux de temps de vie plus courts à 120K en faisant intervenir la densité d'états d'un puits quantique.

Remarquons enfin que la décroissance exponentielle des temps de déclin n'intervient pas à la même température et n'est pas caractérisée par la même énergie d'activation suivant la position spectrale. Alors que pour les échantillons M1570 et M1599, l'énergie d'activation était constante sur la gamme spectrale correspondant à l'émission d'une distribution de boîtes, nous observons ici de grandes variations sur tout la gamme spectrale : l'énergie d'activation correspondant à cette décroissance exponentielle est environ deux fois plus importante du côté basse énergie (valeurs données sur la figure 3.18). Ceci doit être relié au fait que nous avons ici des localisations au niveau de rugosités d'interfaces d'un puits et non pas dans des boîtes quantiques bien définies. Les excitons sont alors mieux localisés au niveau des potentiels les plus profonds, émettant à plus basse énergie. Il est aussi difficile de relier l'énergie d'activation mesurée sur la décroissance de l'intensité avec la température à l'énergie d'activation reliée aux temps de déclin, celle-ci variant beaucoup sur la gamme spectrale.

L'évolution avec la température de la position du pic de photoluminescence nous donne une autre preuve de la localisation des charges sur des états excités à haute température. Nous avons vu que, pour cet échantillon, même si l'émission est légèrement asymétrique quand l'excitation a lieu dans les barrières, celle-ci est relativement bien représentée par une seule gaussienne sur toute la gamme de température. La figure 3.19 donne l'évolution avec la température de la position de l'émission maximale de l'échantillon M1572, mesurée avec un ajustement par une gaussienne, pour une excitation titane saphir à 400 nm (identique à celle utilisée pour mesurer les temps de déclin). Les courbes en trait plein sur cette figure représentent l'évolution de l'énergie de bande interdite de ZnSe. Nous voyons que jusqu'à

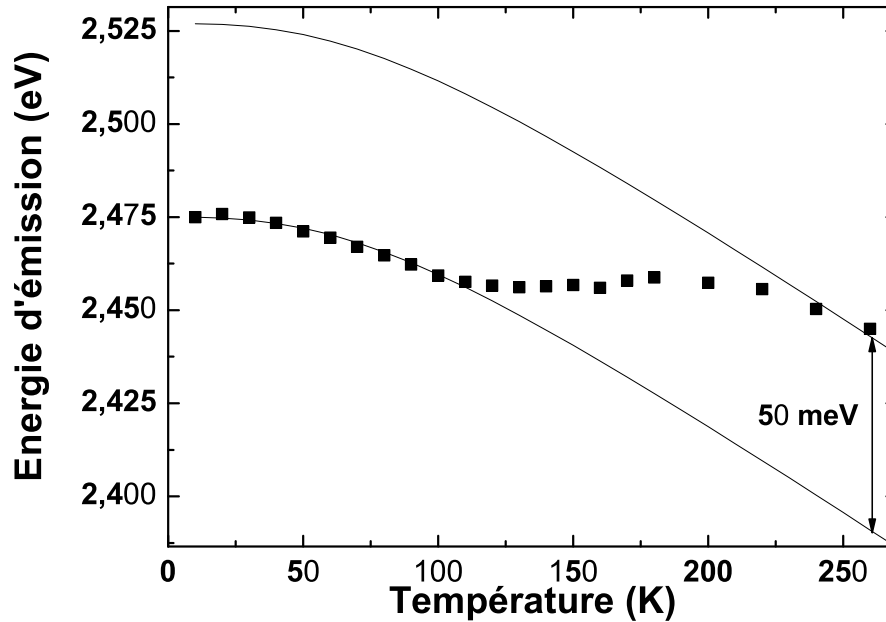


FIG. 3.19 – Evolution avec la température de l'énergie d'émission de l'échantillon M1572.

100 K, l'émission suit parfaitement l'énergie de bande interdite de ZnSe. A 100 K, nous observons un décrochement par rapport à la courbe décrivant la variation de l'énergie de bande interdite de ZnSe, l'énergie d'émission passant au-dessus de cette courbe. A partir de 220 K environ, l'énergie de luminescence suit à nouveau l'évolution de l'énergie de bande interdite de ZnSe, mais à une énergie 50 meV supérieure. Cette étude nous montre que les charges passent d'un potentiel de localisation à un autre et se localisent à haute température sur des niveaux émettant à une énergie environ 50 meV supérieure aux niveaux sur lesquels les charges sont localisées à basse température.

3.1.5 Modèles de confinement dans nos hétérostructures CdSe/ZnSe

Présentation du modèle

Nous allons présenter un modèle pour expliquer l'évolution des temps de déclin avec la température dans nos structures. Nous nous intéresserons en particulier au cas où nous observons une remontée des temps de déclin à partir d'une certaine température et au cas de l'échantillon M1572 pour lequel nous observons une localisation des charges sur des niveaux excités, caractérisée par un plateau des temps de déclin entre 120K et 150K quelle que soit l'énergie d'émission (cf. paragraphe précédent).

Dans un premier temps, nous traitons l'électron et le trou séparément. Cette hypothèse de calcul se justifie dans la mesure où nous avons vu au paragraphe 1.2.3 du chapitre 1 que nous sommes proches d'un régime de confinement fort dans nos boîtes quantiques.

Considérons une boîte quantique avec un niveau fondamental s et deux niveaux excités p , pour les électrons e et pour les trous h . Nous considérons également un continuum d'états non radiatifs pour les électrons ayant pour densité d'états $D_{e(h)}^{nr}$. Cette densité d'états peut être celle d'une couche bidimensionnelle dans le cas où nous avons une couche de mouillage. Effectivement, si les porteurs atteignent la couche de mouillage, ils ont une probabilité

importante de se désexciter non radiativement sur des défauts.

Pour une boîte quantique occupée par un exciton, nous avons :

$$\int dE.D_{e(h)}(E).p_{e(h)}(E) = 1 \quad (3.10)$$

où $D_{e(h)}(E)$ est la densité d'états pour l'électron (le trou) et $p_{e(h)}(E)$ est la probabilité d'occupation canonique :

$$p_{e(h)}(E) = \frac{1}{Z_{e(h)}}.exp(-E/k_B T) \quad (3.11)$$

$Z_{e(h)}$ étant la fonction de partition canonique de l'électron (du trou). En faisant hypothèse canonique, nous supposons qu'il n'y a pas de transfert entre boîtes, ce qui est vrai à basse température. A plus haute température, nous avons vu avec l'évolution des spectres de l'échantillon M1570 qu'il pouvait y avoir une redistribution des charges entre les différentes distributions de boîtes. Cependant, ces phénomènes de transfert sont rapides et nous supposons que nous générons suffisamment peu de porteurs par impulsion excitatrice pour que une fois la redistribution des charges effectuées, on ait au plus un exciton par boîte.

Le taux maximum d'occupation d'un état s est de 2 d'après le principe de Pauli et celui des états p est de 4. Ainsi, en prenant l'énergie de l'état s comme origine, $E_{e(h)}^p$ l'énergie des états p et $E_{e(h)}^{nr}$ l'énergie du bas du continuum des états non radiatifs, la densité d'états $D_{e(h)}(E)$ peut se mettre sous la forme :

$$D_{e(h)} = 2\delta(E) + 4\delta(E - E_{e(h)}^p) + D_{e(h)}^{nr}\Theta(E - E_{e(h)}^{nr}) \quad (3.12)$$

en considérant une densité d'états non radiatifs $D_{e(h)}^{nr}$ constante (ce qui est le cas si cette densité d'états est celle d'une couche de mouillage), Θ étant la fonction de Heaviside. L'équation 3.10 nous permet alors de déterminer $Z_{e(h)}$ en fonction de la température. Nous trouvons ainsi :

$$Z_{e(h)}(T) = 2 + 4.exp(-E_{e(h)}^p/k_B T) + k_B T.D_{e(h)}^{nr}.exp(-E_{e(h)}^{nr}/k_B T) \quad (3.13)$$

Nous pouvons alors calculer la probabilités d'occupation $e_s(h_s)$ de l'orbitale s ainsi que la probabilité d'occupation $e_p(h_p)$ de l'une des deux orbitales p :

$$e_s(h_s) = 2p_{e(h)}(0) = \frac{2}{Z_{e(h)}(T)} \text{ et } e_p(h_p) = 2p_{e(h)}(E_{e(h)}^p) = \frac{2.exp(-E_{e(h)}^p/k_B T)}{Z_{e(h)}(T)} \quad (3.14)$$

Les facteurs 2 sont dus à la dégénérescence de spin.

La probabilité de présence d'un électron (d'un trou) dans un état non radiatif est donnée par :

$$e_{nr}(h_{nr}) = \int_{E_{e(h)}^{nr}}^{\infty} D_{e(h)}^{nr}.p_{e(h)}(E).dE = D_{e(h)}^{nr}.k_B T. \frac{exp(-E_{e(h)}^{nr}/k_B T)}{Z_{e(h)}(T)} \quad (3.15)$$

En considérant un temps de vie τ_s pour une recombinaison sur l'états s , un temps de vie τ_p pour une recombinaison sur un état p et un temps τ_{nr} de désexcitation non radiative, nous avons alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e_s h_s}{\tau_s} + 2 \frac{e_p h_p}{\tau_p} + \frac{(e_{nr} + h_{nr})}{\tau_{nr}} \quad (3.16)$$

Pour simplifier le modèle, nous calculons la distance des niveaux p aux niveaux s en considérant un potentiel parabolique dans la boîte (cf. paragraphe 1.2.2 du chapitre 1) et en prenant la dimension latérale $L_{x,y}$ de la boîte comme paramètre ajustable. Dans le cas où nous considérons la couche de mouillage responsable de l'échappement vers des canaux de désexcitation non radiatifs, nous fixons la distance en énergie entre les niveaux s et la couche de mouillage en l'estimant à partir des données de photoluminescence : pour les échantillons réalisés avec sélénium amorphe, l'émission des boîtes présentant une remontée de temps de déclin avec la température se situe vers 2.3 eV et celle de la couche de mouillage vers 2.75 eV. Des calculs simples de confinement dans un puits nous donne $E_e^{nr} = 260$ meV et $E_h^{nr} = 190$ meV.

La densité d'états de la couche de mouillage est donnée par :

$$D_{e(h)}^{nr} = \frac{m_{e(h)} S}{\pi \hbar^2} \quad (3.17)$$

où S est la surface de la couche de mouillage, fixant la densité d'états de celle-ci. Si la couche de mouillage était un puits parfait, cette surface serait celle de l'échantillon. Il va de soi que en pratique, ce n'est pas le cas et que cette surface représente plutôt la longueur caractéristique dans le plan entre deux fluctuations d'épaisseur de la couche de mouillage, grandeur que nous ne connaissons pas *a priori*. Cette surface sera donc un paramètre ajustable dans notre modèle.

Cas de l'échantillon M1570 :

Avec ce modèle, nous pouvons reproduire le comportement en temps de déclin des échantillons présentant une remontée de temps de déclin sur toute la gamme de température. La figure 3.20 présente par exemple l'évolution des temps de déclin du côté basse énergie (BE) de l'échantillon M1570 ainsi que l'ajustement issu de ce modèle (courbe pleine). La courbe en pointillé représente l'évolution des temps de déclin quand les processus de recombinaison non radiatifs ne sont pas pris en compte (pour le calcul, il suffit de supprimer les processus d'échappement vers la couche de mouillage). Nous voyons que nous pouvons rendre compte de l'évolution des temps de déclin jusqu'à 140K avec les processus de recombinaison radiatifs. Nous avons pris comme temps de vie dans l'état s , $\tau_s = 305$ ps, et comme temps de vie dans l'état p , $\tau_p = 250$ ps. L'écart en énergie entre les états p et les états s a été calculé en considérant comme dimension latérale de la boîte $L_{x,y} = 7.3$ nm. L'insert de la figure 3.20 présente, dans le cas où nous ne prenons pas en compte les processus de désexcitation non radiatifs, l'évolution avec la température des probabilités de présence e_s , h_s , e_p et h_p des électrons et des trous dans l'orbitale s ou dans l'une des deux orbitales p . Nous voyons que la remontée des temps de déclin peut être expliquée par une redistribution des trous sur les états p à basse température, les électrons restant dans l'état s . Pour rendre compte au mieux de la décroissance des temps de déclin par des processus de désexcitation non radiatifs via la couche de mouillage, nous avons pris comme surface de la couche de mouillage $S = 2 \mu m^2$.

Discussion et limites du modèle, prise en compte d'autres processus de désexcitation non radiatifs

Nous voyons que ce modèle est en bon accord avec l'ordre de grandeur de la taille latérale de nos boîtes (7.3 nm). Nous avons considéré des boîtes avec un potentiel de confinement harmonique, car ce modèle nous permet de calculer analytiquement la distance énergétique entre les niveaux s et les niveaux p en fonction des dimensions de la boîte. Cependant, les caractérisations TEM du chapitre précédent nous montrent que nos boîtes ne doivent

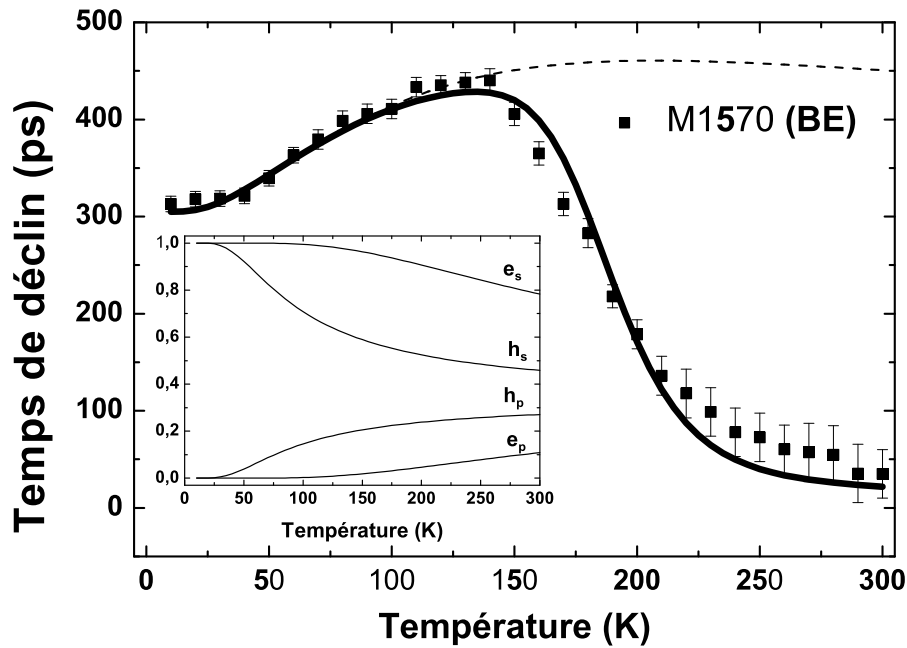


FIG. 3.20 – Modélisation de l'évolution du temps de déclin en fonction de la température pour les boîtes du flanc basse énergie de l'échantillon M1570. La courbe pleine a été calculée en tenant compte des phénomènes d'échappement vers des canaux de désexcitation non radiatifs via la couche de mouillage, alors que la courbe en pointillé ne tient compte que des processus de recombinaison radiatifs. L'insert montre l'évolution avec la température des probabilités de présence e_s , h_s , e_p et h_p des électrons et des trous dans l'orbitale s ou dans l'une des deux orbitales p , dans le cas où nous ne prenons pas en compte les processus de désexcitation non radiatifs

certainement pas présenter un tel potentiel harmonique. Pour des boîtes présentant des fluctuations d'alliage, il est probable que la densité d'états des niveaux p soit assez différente de celle que nous avons utilisée. Nous avons d'ailleurs aussi réussi à reproduire les comportements des temps de déclin en calculant la densité d'états des niveaux s et p à partir de potentiels de confinement du type de ceux de la figure 3.4, en prenant des potentiels tels que les distances énergétiques entre les niveaux s et p soient du même ordre de grandeur que celles trouvées pour une boîte à potentiel harmonique de 7.3 nm de large. Il faut donc surtout retenir l'idée de ce modèle qui nous montre que la remontée des temps de déclin est due à un échappement des trous vers des niveaux p avant les électrons.

Remarquons que nous trouvons avec ce modèle des temps de vie similaires pour les niveaux s et p (305 et 250 ps respectivement). Nous avons vu au paragraphe 1.2.3 du chapitre 1 que le recouvrement des fonctions enveloppe de l'électron et du trou détermine les forces d'oscillateur des transitions par rapport à leur valeur dans le matériau massif. Quand les électrons et les trous sont tous les deux dans des états s ou tous les deux dans des états p , le recouvrement de leur fonctions d'onde est similaire et nous nous attendons effectivement à trouver des temps de vie dans ces états du même ordre de grandeur. Notre modèle nous permet donc d'expliquer un rallongement des temps de vie, sans pour autant invoquer des états excités avec un long temps de vie comme le font Patton et al. [74].

Nous voyons aussi que nous n'avons pas réussi à rendre compte correctement par la

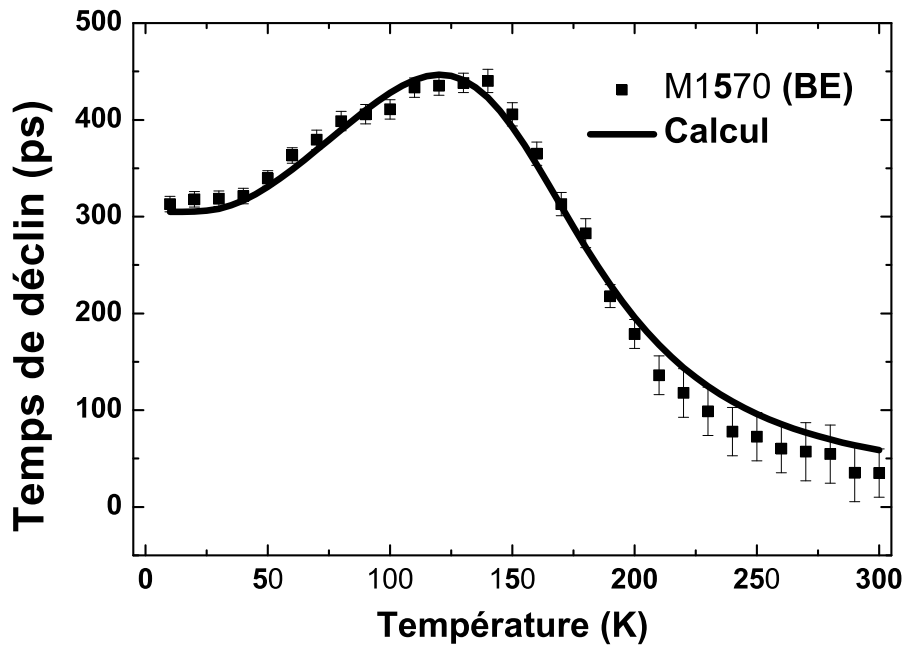


FIG. 3.21 – Modélisation de l'évolution du temps de déclin en fonction de la température pour les boîtes de flanc basse énergie de l'échantillon M1570. Par rapport au calcul présenté dans la figure 3.20, le calcul a été effectué en tenant compte de phénomènes d'échappement vers des défauts situés dans la bande de valence des barrières, 80 meV au-dessus du niveau s des trous dans la boîte quantique

courbe calculée de la décroissance exponentielle des temps de déclin due aux effets non radiatifs. Ceci vient du fait que nous avons uniquement pris en compte l'échappement des charges dans la couche de mouillage et que nous avons fixé l'écart en énergie entre les niveaux confinés dans la boîte et le continuum d'états de la couche de mouillage. L'énergie d'activation que nous calculons est alors plus grande que celle que nous mesurons expérimentalement. La qualité de la barrière en ZnSe joue aussi certainement un rôle dans les processus de désexcitation non radiatifs. Par exemple, dans du ZnSe massif, une raie de défauts liée à la présence de dislocations a été observée, émettant vers 2.6 eV [179, 180]. Nous avons expérimentalement mesuré pour cet échantillon une énergie d'activation de 80 meV pour la décroissance exponentielle des temps de déclin à haute température (cf. paragraphe 3.1.4). Pour mieux rendre compte des désexcitations non radiatives, nous avons introduit des niveaux de défauts pour les trous, situés dans la bande de valence des barrières, à une énergie de 80 meV au-dessus du niveau s des trous dans la boîte. Nous avons ajusté la densité d'états D_h^{nr} de ces niveaux. La figure 3.21 présente le résultat du calcul quand cette densité d'états est ajustée au mieux. Nous avons pris une densité d'états D_h^{nr} 500 fois inférieure à celle de la couche de mouillage et nous rendons alors bien compte de la décroissance exponentielle à haute température. Ce calcul nous montre que la présence de défauts dans les barrières avec une densité d'états relativement faible joue un rôle dans les processus de désexcitation non radiatifs. Notons que nous avons arbitrairement choisi dans notre modèle de placer ces défauts dans la bande de valence des barrières, mais nous aurions pu aussi les mettre dans la bande de conduction, à 80 meV au-dessus de l'énergie du niveau s des électrons dans la boîte. En ajustant correctement leur densité d'états, nous

pouvons tout aussi bien rendre compte de la décroissance exponentielle des temps de déclin à haute température.

Cas de l'échantillon M1572

Nous n'avons pas pu rendre compte du comportement en fonction de la température des temps de déclin de l'échantillon M1572 avec une densité d'états discrète pour les niveaux confinés : nous avons cherché à expliquer le plateau des temps de déclin, observé pour toutes les énergies d'émission entre 120K et 150K par une localisation des porteurs sur des niveaux excités à haute température. Avec l'hypothèse canonique, seule une forte densité d'états pour les niveaux excités peut expliquer un taux d'occupation proche de 1 de niveaux autres que le niveau fondamental à haute température. Rappelons que l'échantillon M1572 a été réalisé sans chercher à induire de transition 2D-3D de la couche de CdSe. Nous avons donc pensé à une délocalisation dans une couche bidimensionnelle à haute température, la localisation observée à basse température étant due à une localisation au niveau de fluctuations d'interfaces. Le modèle que nous allons présenter cherche à expliquer l'évolution des temps de déclin avec la température de l'échantillon M1572 pour les trois énergies d'émission (HE, ME et BE), mais ne prétend pas refléter exactement la réalité du confinement dans cet échantillon. Nous avons aussi cherché à minimiser le nombre de paramètres ajustables.

Au paragraphe 3.1.4, nous avons attribué le fait que nous observons une remontée de temps de déclin du côté basse énergie à une évolution indépendante de l'électron et du trou. A plus haute énergie, cette remontée des temps de déclin n'existant plus, nous en avons déduit que nous avons un "comportement excitonique" de la paire électron-trou, avec confinement du centre de masse de la paire électron-trou. Pour cet échantillon, comme nous n'avons pas cherché à faire transiter la couche de CdSe, le confinement latéral dans les boîtes quantiques doit être plus faible que dans les échantillon pour lesquels nous avons cherché à induire la formation d'îlots par un traitement spécifique de la couche CdSe. Ainsi, la formation de l'exciton est favorisée.

Pour les énergies ME et HE, nous considérons donc l'évolution d'un exciton avec un niveau fondamental s pour les excitons et un continuum d'états radiatifs 2D ayant pour densité d'états D_{ex}^{2D} . Nous considérons également un continuum d'états non radiatifs pour les excitons, de densité d'états D_{ex}^{nr} . La densité d'états des excitons se met maintenant sous la forme :

$$D_{ex} = 2\delta(E) + D_{ex}^{2D}\Theta(E - E_{ex}^{2D}) + D_{ex}^{nr}\Theta(E - E_{ex}^{nr}) \quad (3.18)$$

E_{ex}^{2D} et E_{ex}^{nr} étant l'énergie du bas du continuum d'états 2D et du bas continuum d'états non radiatifs par rapport au niveau fondamental. La fonction de partition Z_{ex} des excitons se met alors sous la forme :

$$Z_{ex}(T) = 2 + k_B T . D_{ex}^{2D} . \exp(-E_{ex}^{2D}/k_B T) + k_B T . D_{ex}^{nr} . \exp(-E_{ex}^{nr}/k_B T) \quad (3.19)$$

La probabilité d'occupation ex_s de l'orbitale s par un exciton et les probabilités ex_{2D} et ex_{nr} d'occupation du continuum d'états 2D et d'états non radiatifs sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} ex_s = \frac{2}{Z_{ex}(T)} \\ ex_{2D} = D_{ex}^{2D} . k_B T . \frac{\exp(-E_{ex}^{2D}/k_B T)}{Z_{ex}(T)} \\ ex_{nr} = D_{ex}^{nr} . k_B T . \frac{\exp(-E_{ex}^{nr}/k_B T)}{Z_{ex}(T)} \end{array} \right. \quad (3.20)$$

En considérant un temps de vie τ_s pour l'orbitale s , un temps de vie $\tau_{2D}(T)$ pour une recombinaison dans la couche 2D et un temps τ_{nr} de désexcitation non radiative, nous avons :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{ex_s}{\tau_s} + \frac{ex_{2D}}{\tau_{2D}(T)} + \frac{ex_{nr}}{\tau_{nr}} \quad (3.21)$$

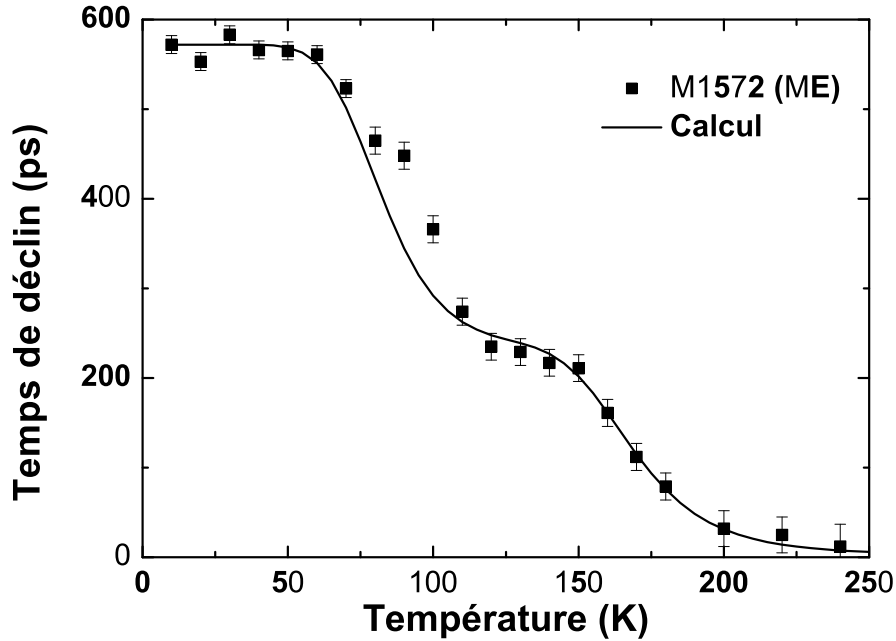


FIG. 3.22 – Modélisation de l'évolution du temps de déclin en fonction de la température pour la fenêtre spectrale ME (milieu de raie d'émission) de l'échantillon M1572.

Nous avons considéré une évolution linéaire avec la température des temps de déclin dans la couche 2D, en prenant comme valeur de pente celle mesurée sur la couche de mouillage de l'échantillon M1554, à savoir 1.1 ps/K. La figure 3.22 montre le meilleur ajustement des temps de déclin de l'échantillon M1572 pour la fenêtre spectrale ME (milieu de la raie d'émission). Au paragraphe précédent, par une étude de l'évolution de l'énergie du maximum d'émission avec la température, nous avons montré que les charges commencent à se délocaliser à partir de 100K sur des états excités émettant à 50 meV au dessus des niveaux occupés à basse température. Nous attribuons ces niveaux excités à ceux de la couche 2D et, pour la courbe calculée, nous avons utilisé une distance à la couche de mouillage $E_{ex}^{2D}=50$ meV . La densité d'états 2D D_{ex}^{2D} permettant d'ajuster au mieux le comportement des temps de déclin jusqu'à 150 K environ correspond à celle d'un puits ayant une surface $S_{2D}=0.08 \mu m^2$. En considérant que cette surface représente la distance moyenne entre deux fluctuations d'interface, nous trouvons que ces dernières sont espacées de 280 nm. La densité d'états non radiatifs D_{ex}^{nr} que nous avons utilisée est du même ordre de grandeur que celle utilisée pour M1570, l'écart aux états non radiatifs E_{ex}^{nr} étant de 220 meV et le temps de vie non radiatif de τ_{nr} de 1.5 ps.

Nous avons cherché à rendre compte de l'évolution côté haute énergie en changeant un minimum de paramètres. En changeant la distance en énergie au continuum de la couche 2D et celle au continuum d'états non radiatifs en fonction de la variation de l'énergie d'émission et en prenant $\tau_s=370$ ps à la place de 570 ps, nous obtenons la courbe présentée sur la figure

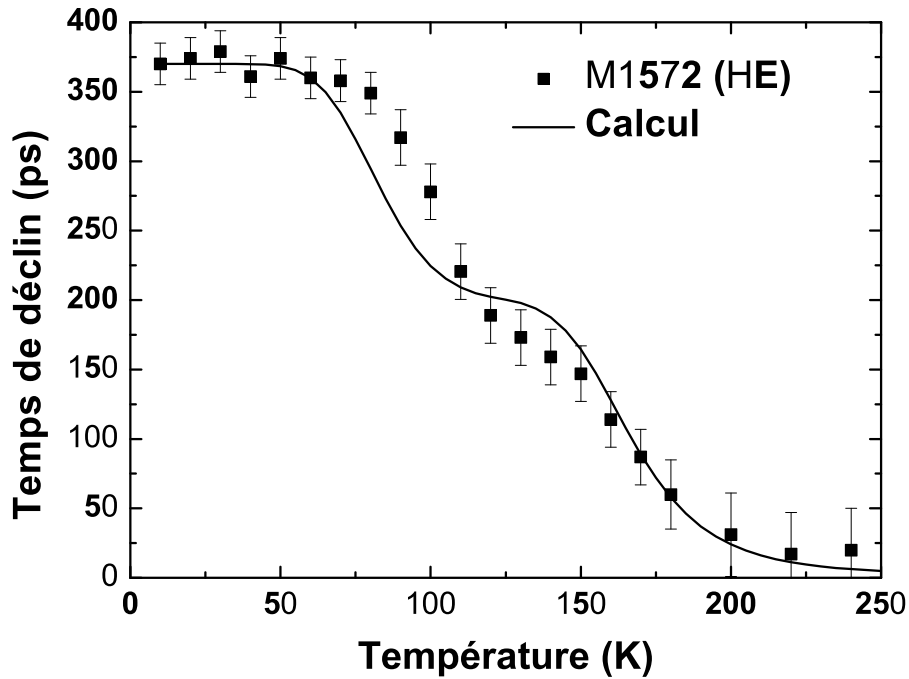


FIG. 3.23 – Modélisation de l'évolution du temps de déclin en fonction de la température pour la fenêtre spectrale HE (flanc haute énergie de la raie d'émission) de l'échantillon M1572.

3.23 de l'évolution des temps de déclin du côté haute énergie en fonction de la température. Nous constatons un relativement bon accord avec les points expérimentaux.

Un modèle excitonique ne peut cependant pas rendre compte de l'évolution des temps de déclin du côté basse énergie de la raie d'émission, en particulier de la remontée du temps de déclin observée. A ces énergies d'émission, l'électron et le trou doivent avoir un recouvrement trop faible pour former un exciton. C'est d'ailleurs pourquoi nous mesurons des temps de déclin aussi longs. Nous sommes revenus à une description de l'évolution de l'électron et du trou indépendante. Nous ne redonnons pas le détail du calcul, le principe étant le même que dans le modèle utilisé pour M1570, seules les densités d'états pour les électrons et les trous étant différentes. Nous avons utilisé la même surface $S_{2D}=0.08 \mu m^2$ pour calculer les densités d'états $D_{e(h)}^{2D}$ des électrons et des trous dans la couche 2D. Nous avons considéré la même évolution avec la température des temps de déclin τ_{2D} dans la couche 2D, avec une pente de 1.1 ps/K et nous avons ajusté au mieux les distances énergétiques $E_{e(h)}^{2D}$ des niveaux s des électrons et des trous au continuum de la couche 2D, en faisant attention à ce que les valeurs utilisées correspondent au bon écart en énergie entre l'énergie d'émission BE et l'énergie du bas du continuum 2D (que nous considérons toujours située à 50 meV au-dessus de l'énergie d'émission ME). Le résultat du calcul est donné sur la figure 3.24. Nous avons pris les mêmes densités d'états non radiatifs pour les électrons et les trous que dans le calcul pour les énergies HE et ME, et nous avons ajusté les distances énergétiques $E_{e(h)}^{nr}$ pour rendre compte au mieux de la décroissance des temps de déclin à haute température due aux effets non radiatifs. Nous ne reproduisons cependant pas parfaitement l'évolution de la courbe expérimentale avec ce modèle. Ainsi, la remontée des temps de déclin calculée est trop importante. Ceci vient peut-être du fait que nous avons totalement négligé l'interaction

coulombienne et que des effets excitoniques doivent entrer en jeu. Même si la courbe calculée ne s'ajuste pas parfaitement aux points expérimentaux, celle-ci présente bien un plateau de temps de déclin entre 120 K et 150 K environ du fait d'une délocalisation dans des états 2D.

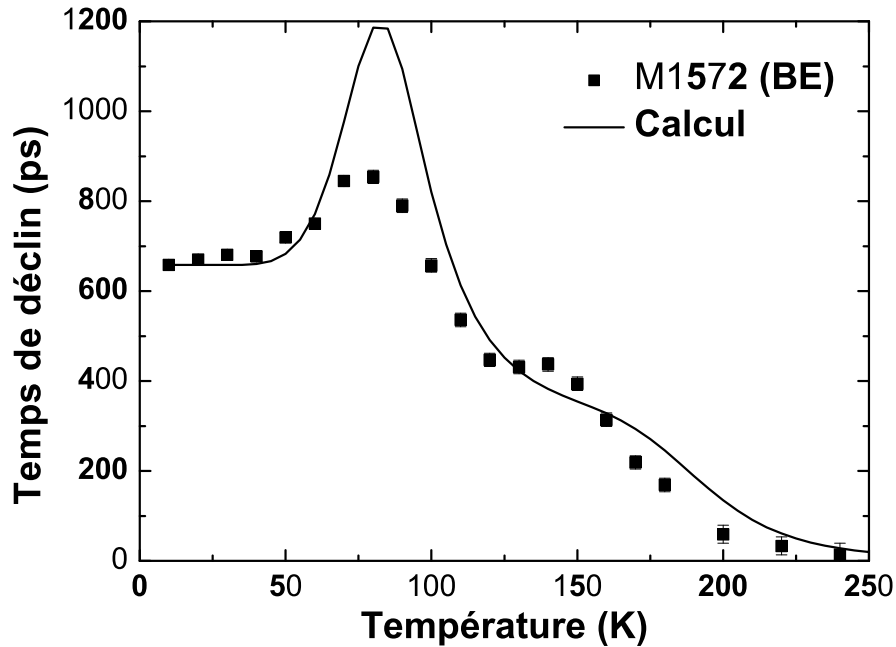


FIG. 3.24 – Modélisation de l'évolution du temps de déclin en fonction de la température pour la fenêtre spectrale BE (flanc basse énergie de la raie d'émission) de l'échantillon M1572.

Nous voyons que vu la simplicité du modèle utilisé, celui-ci nous permet de relativement bien comprendre l'évolution des temps de déclin de cet échantillon pour toute la gamme spectrale. Nous avons essayé de limiter au maximum le nombre de paramètres et de ne pas les faire varier en fonction de l'énergie d'émission considérée. Nous voyons ainsi que pour cet échantillon, nous avons une délocalisation dans une couche 2D des charges, quelle que soit l'énergie d'émission. Cette étude nous montre aussi la nécessité d'effectuer un traitement après la croissance de la couche CdSe pour pouvoir contrôler la localisation des charges dans des boîtes quantiques.

3.2 Etudes de boîtes uniques

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus en microphotoluminescence, nous allons faire quelques rappels théoriques sur la structure fine de l'exciton et du biexciton

3.2.1 Structure fine de l'exciton et du biexciton dans une boîte quantique asymétrique

Dans les matériaux semi-conducteurs de structure blende de zinc, les électrons sont caractérisés par un moment angulaire $j = s = \frac{1}{2}$, alors que les trous ont un moment angulaire $j = l + s = \frac{3}{2}$, où l est le moment orbital et s le spin. Dans le semi-conducteur

massif, les trous sont donc 4 fois dégénérés à $k = 0$. Quand on passe du matériau massif au puits quantique, la dégénérescence en $k = 0$ est levée et les trous lourds, avec $m_j = \frac{3}{2}$, du fait de leur énergie de confinement moins importante correspondent au niveau fondamental. Un exciton constitué d'un électron de nombre quantique $m_e = \frac{1}{2}$ et d'un trou dans son état fondamental, de nombre quantique $m_h = \frac{3}{2}$, sera *a priori* 4-fois dégénéré et nous avons un quadruplet X caractérisé par les nombres quantiques $M = m_e + m_h = \pm 1, \pm 2$. Les excitons avec $M = \pm 1$ sont optiquement actifs et sont appelés "excitons brillants". Ils peuvent se recombiner en émettant des photons polarisés circulairement σ^+ ou σ^- . Les excitons avec $M = \pm 2$ ne peuvent pas se recombiner radiativement et sont appelés "excitons noirs".

Dans un puits quantique, l'interaction d'échange lève la dégénérescence entre excitons noirs et excitons brillants en $k = 0$ [56, 181, 182]. L'interaction d'échange est décrite par l'hamiltonien [182] :

$$H_X = a_z \hat{j}_{h,z} \hat{s}_{e,z} + \sum_{i=x,y,z} b_i \hat{j}_{h,i}^3 \hat{s}_{e,i} \quad (3.22)$$

$\hat{s}_{e,i}$ et $\hat{j}_{h,i}$ étant les opérateurs de spin de l'électron et du trou.

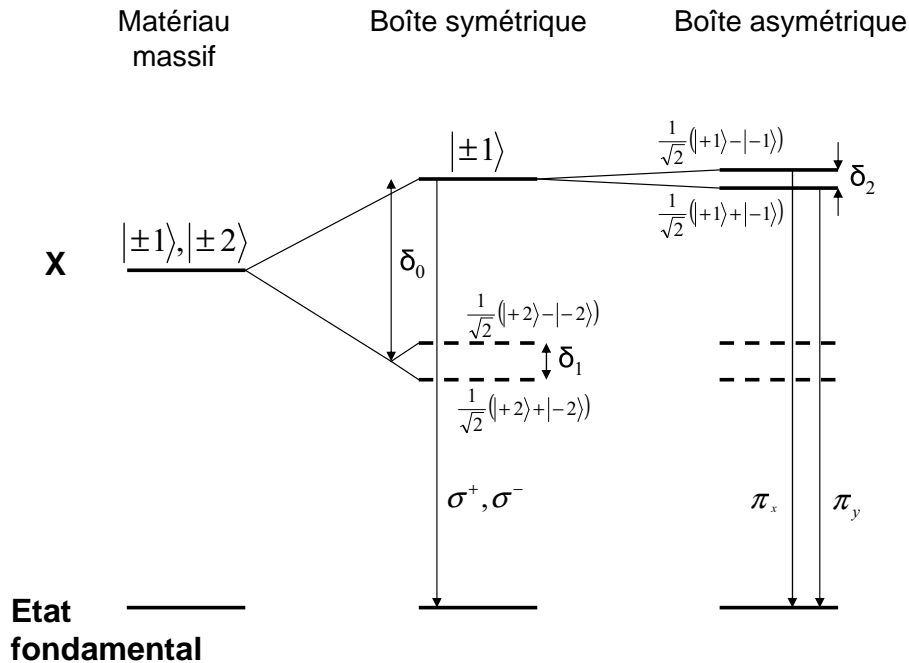


FIG. 3.25 – Structure fine de l'exciton dans une boîte quantique.

Pour un puits quantique, de même que pour des boîtes symétriques, $b_x = b_y$ et le quadruplet X se sépare en un doublet radiatif $|\pm 1\rangle$ et deux singulets non radiatifs formés par des combinaisons linéaires entre les états $|\pm 2\rangle$ correspondant à $M = \pm 2$. La séparation énergétique entre les excitons noirs, situés plus bas en énergie et les excitons brillants est habituellement notée δ_0 . La séparation entre les états noirs est notée δ_1 (figure 3.25). Pour des symétries plus faibles, la dégénérescence entre les états brillants $|\pm 1\rangle$ est levée. C'est le cas pour nos boîtes quantiques, qui ne sont pas parfaitement cylindriques. Les nouveaux états propres sont alors des superpositions $\frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle \pm |-1\rangle)$ des états précédents. Ils sont optiquement actifs et la recombinaison d'excitons dans ces deux états propres produit des

photons polarisés linéairement, la polarisation d'un photon produit à partir de l'état propre $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle + |-1\rangle)$ et celle d'un photon produit à partir de l'état propre $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle - |-1\rangle)$ étant suivant deux directions orthogonales π_x et π_y . Les nouveaux états sont séparés par une énergie d'échange δ_2 . Ainsi, l'émission d'un exciton dans une boîte quantique asymétrique sera un doublet de deux raies (le doublet radiatif), polarisées linéairement suivant des directions orthogonales et séparées en énergie de δ_2 (figure 3.25).

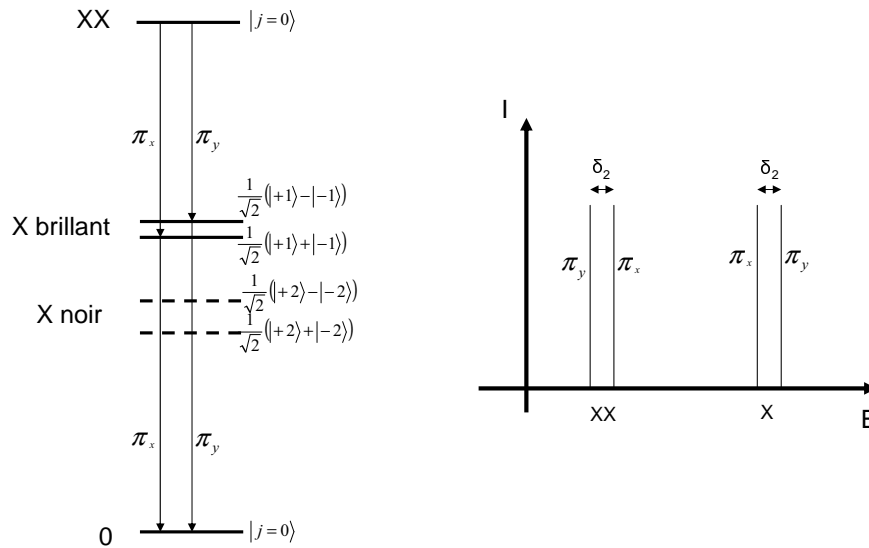


FIG. 3.26 – Exciton (X) et biexciton (XX) : émission dans une boîte quantique asymétrique.

La structure fine de l'exciton, nous renseigne également sur la recombinaison du biexciton vers l'état fondamental de l'exciton. L'état fondamental du biexciton est un singulet avec $j=0$. En partant du biexciton comme état initial, une paire électron-trou peut se recombiner. L'état final sera un exciton et un photon. Le photon émis peut avoir deux énergies différentes, suivant l'exciton présent dans l'état final (figure 3.26). Ainsi, l'émission du biexciton est aussi un doublet de deux raies, l'écart en énergie entre les deux raies étant égal à l'écart en énergie δ_2 entre les deux raies du doublet correspondant à l'émission de l'exciton. D'après la conservation du moment angulaire total, les polarisations des raies provenant de l'émission du biexciton sont reliées à celles des raies provenant de la recombinaison de l'exciton. Comme le montre le schéma de la figure 3.26, la polarisation de la raie haute énergie provenant de l'émission du biexciton est parallèle à celle de la raie basse énergie provenant de l'émission de l'exciton.

3.2.2 Microphotoluminescence

Nous allons présenter ici des résultats de microphotoluminescence (μ -PL) obtenus sur des échantillons de boîtes quantiques CdSe/ZnSe ayant été masqués ou gravés en mésas pour obtenir la sélection spatiale de quelques boîtes seulement. Les procédés utilisés pour masquer les échantillons avec de l'aluminium ou pour réaliser des mésas sont décrits dans les figures 3.27 et 3.28.

Pour l'expérience de μ -PL, nous avons utilisé un laser Argon à 458 nm avec une puissance de sortie de 60 mW. Des roues de densité neutres permettent de réduire la puissance d'excitation jusqu'à un facteur 6000. Un extenseur de faisceau permet d'obtenir un faisceau

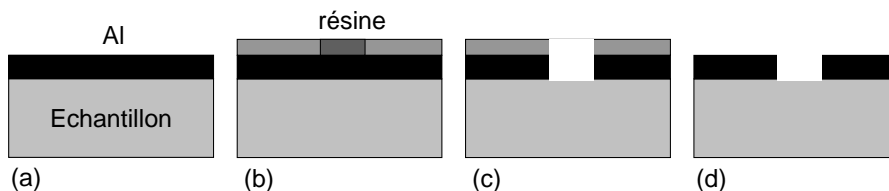


FIG. 3.27 – Technique de masquage des échantillons : a) dépôt d'une couche d'aluminium, b) étalement et lithographie d'une résine, c) enlèvement de la résine développée et gravure humide de l'aluminium, d) enlèvement de la résine.

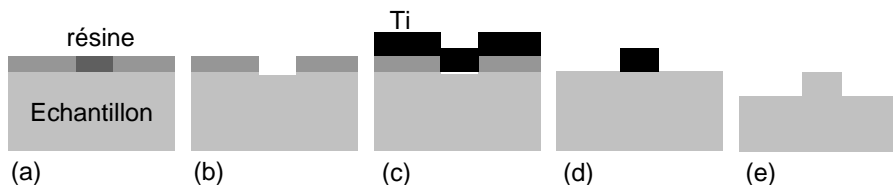


FIG. 3.28 – Technique de réalisation de mesas : a) étalement et lithographie de résine, b) enlèvement de la résine développée, c) dépôt d'une couche de titane, d) "lift-off" du titane, e) gravure humide de l'échantillon et enlèvement du titane par attaque acide.

parallèle. Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, placé dans un cryostat, à l'aide d'un objectif de microscope. Cet objectif de microscope permet aussi de collecter la luminescence de l'échantillon, qui est à nouveau focalisée par une lentille à l'entrée d'un monochromateur de 1m de focale, contenant un réseau de 1800 traits/mm.

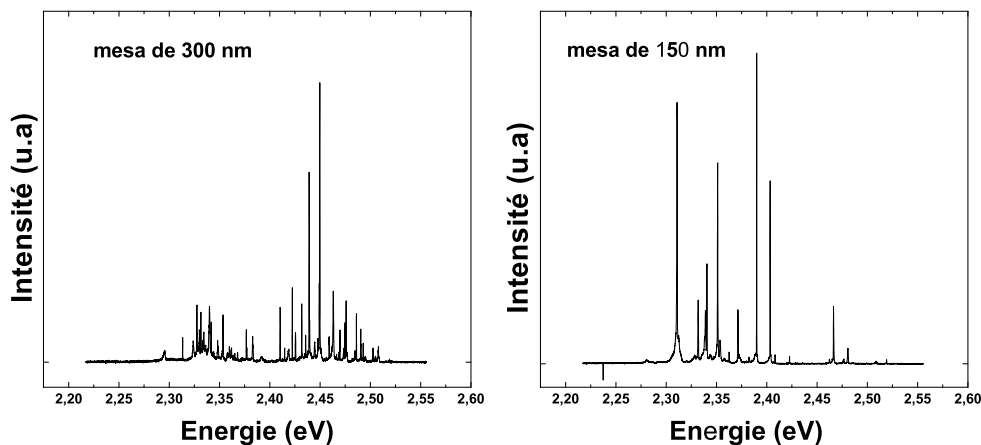


FIG. 3.29 – Spectres de μ -PL de l'échantillon M1570 en condition de faible densité d'excitation ($\approx 1W/cm^2$) obtenus sur des mesas de 300 nm et 150 nm. Mesures réalisées par S.Moehl

La figure 3.29 présente les spectres de μ -PL obtenus en condition de faible densité d'excitation ($\approx 1W/cm^2$) sur des mesas de 300 nm et de 150 nm de diamètres réalisés à partir de l'échantillon M1570. Nous retrouvons une distribution bimodale de raies correspondant à l'émission de boîtes uniques dans le spectre d'émission du mesa de 300 nm. Avec un mesa de 150 nm de diamètre, nous voyons que nous isolons peu de boîtes. Nous voyons aussi que

les raies d'émission sont sur un fond nul.

Identification des raies excitoniques et bi-excitoniques

La figure 3.30 présente des spectres de μ -PL obtenus en condition de forte densité d'excitation ($\approx 320 \text{ W/cm}^2$) sur l'échantillon M1573 masqué en utilisant des ouvertures carrées de 100 nm de côté. Les boîtes quantiques de l'échantillon M1573 ont été obtenues par utilisation de sélénium amorphe. Nous avons clairement identifié l'émission des raies notées X et XX dans ces spectres comme étant liées à l'émission de l'exciton et du biexciton dans la même boîte quantique. Nous voyons déjà sur ces spectres que les raies notées X et XX sont des doublets symétriques séparés de 21 meV pour la boîte quantique A et de 20 meV pour les boîtes quantiques B et C. Ces valeurs correspondent à la grandeur typique de la séparation X-XX [75, 76, 77, 78]. Les structures symétriques "miroirs" que nous observons pour les doublets sont une forte indication que ces doublets correspondent à l'émission de l'exciton et du biexciton dans la même boîte (cf. paragraphe 3.2.1). Nous avons également effectué des études en intensité et en polarisation sur ces raies. Tant que la raie excitonique ne sature pas, nous nous attendons à une évolution linéaire de l'intensité de la raie excitonique en fonction de la puissance d'excitation. L'intensité de la raie bi-excitonique étant liée à la probabilité d'avoir deux excitons dans la boîte, son évolution est quadratique en fonction de la puissance d'excitation. La figure 3.31 présente l'évolution avec la puissance d'excitation du spectre de μ -PL de la boîte quantique notée A dans la figure 3.30 de l'échantillon M1573. En raison de la normalisation de ces spectres par rapport à la puissance du laser, la raie excitonique qui croît linéairement avec la puissance apparaît toujours avec la même intensité. Nous avons aussi tracé sur cette figure la racine carré de l'intensité de la raie bi-excitonique en fonction de l'intensité de la raie excitonique. Nous trouvons effectivement une dépendance quadratique de l'intensité de la raie bi-excitonique par rapport à l'intensité de la raie excitonique. La figure 3.32 présente la dépendance en polarisation des raies excitoniques et biexcitoniques de la boîte quantique A. Pour ces mesures, un polariseur a été introduit avant la lentille focalisant la luminescence à l'entrée du monochromateur. Nous voyons clairement sur cette figure que la raie excitonique, ainsi que la raie biexcitonique ont une structure fine polarisée symétriquement.

Dans tous les spectres de μ -PL présentés dans la figure 3.30, il existe une raie intense, notée T, émettant à une énergie légèrement plus haute que la raie bi-excitonique. Pour voir si cette raie correspond à l'émission du trion dans la même boîte, nous avons réalisé des mesures de dépendance en polarisation sous champ magnétique. Ces résultats seront présentés au prochain paragraphe après quelques rappels théoriques.

3.2.3 Mesures sous champ magnétique

Rappels théoriques

Nous allons nous intéresser à la transition optique d'un trion négatif, formé de deux électrons et d'un trou. Les considérations qui suivent peuvent être transposées au cas d'un trion positif, formé de deux trous et d'un électron. Nous considérons le cas d'un trion négatif, car les séléniures sont naturellement dopés n. Dans l'état fondamental, les deux électrons occupent le même état avec des spins opposés. Ainsi, sans champ magnétique, l'état initial est deux fois dégénéré et son moment est donné par celui du trou. Après la recombinaison, dans l'état final, il n'existe plus qu'un électron dans la boîte, dont le spin impose le moment

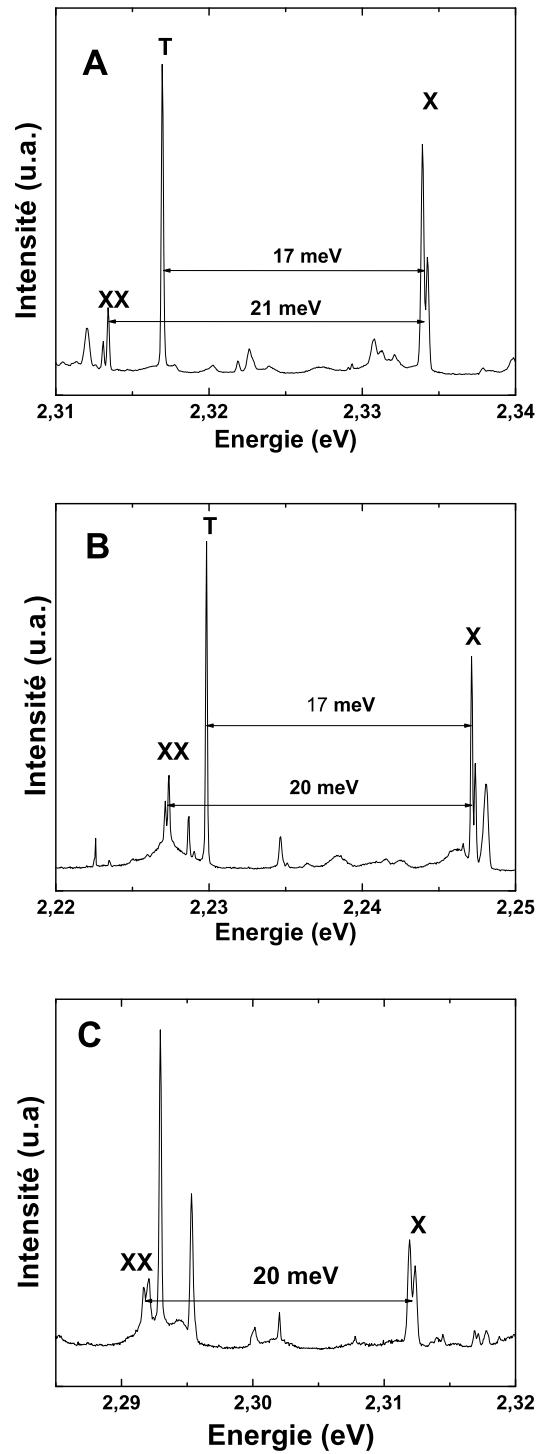


FIG. 3.30 – Spectres de μ -PL obtenus en condition de forte densité d'excitation (≈ 320 W/cm²) sur l'échantillon M1573 masqué en utilisant des ouvertures carrées de 100 nm de côté. Mesures réalisées par M.Koch et K.Kheng

de l'état final qui est aussi deux fois dégénéré. Sans champ magnétique, nous voyons ainsi que l'émission du trion ne présente pas de structure fine.

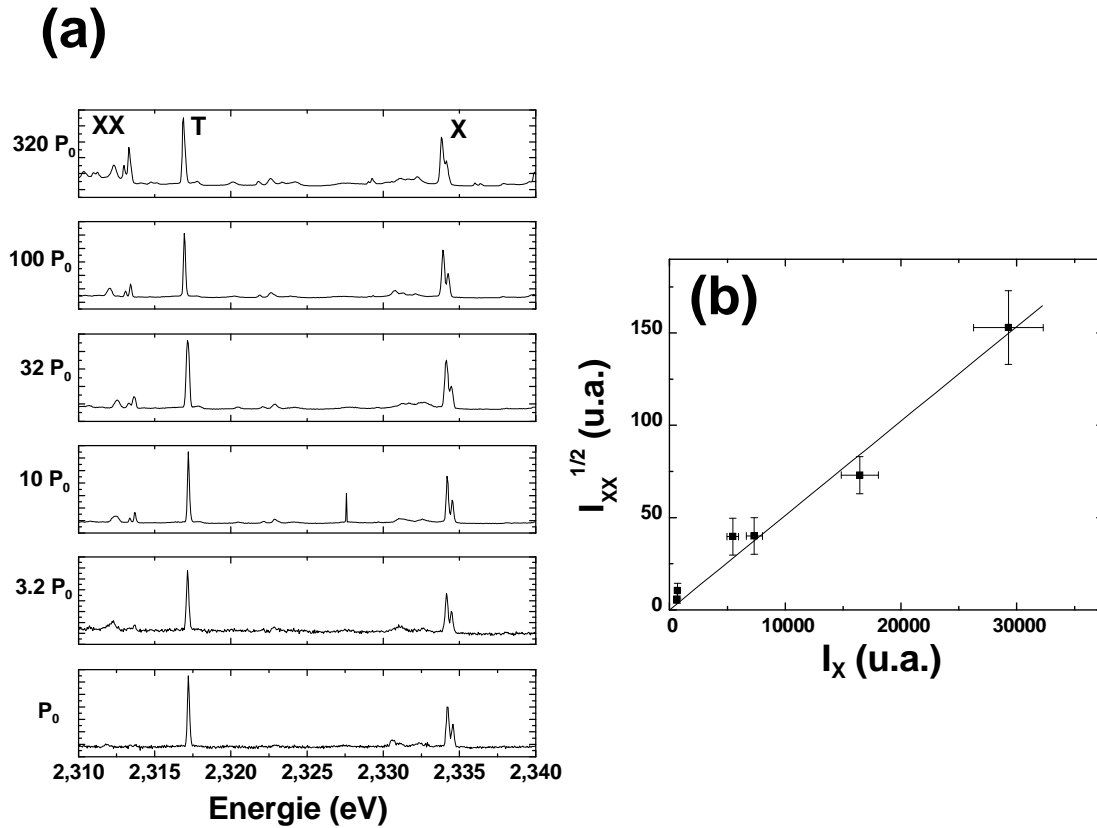


FIG. 3.31 – a) Evolution du spectre de μ -PL d'une boîte quantique de l'échantillon M1573 masqué avec la puissance d'excitation ($P_0 \approx 1 \text{ W/cm}^2$). b) Racine carrée de l'intensité du biexciton en fonction de l'intensité de l'exciton. Mesures réalisées par M.Koch et K.Kheng

Sous champ magnétique, la modification des niveaux d'énergie d'un trou et d'un électron est donnée par le terme Zeeman, qui s'écrit dans un semiconducteur à structure zinc de blende [183] :

$$H_Z = H_e - H_h = \mu_B \sum_{i=x,y,z} g_{e,i} \sigma_i B_i - 2\mu_B \sum_{i=x,y,z} (\kappa_i J_i + q_i J_i^3) B_i \quad (3.23)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, σ_i représentent les matrices de Pauli décrivant le spin de l'électron, J_i sont les matrices décrivant le moment des trous et $g_{e,i}$, κ_i , q_i sont les constantes Zeeman pour l'électron et le trou.

Dans le cas d'une configuration Faraday, avec le champ magnétique parallèle à l'axe de croissance z , l'hamiltonien (3.23) est diagonal dans la base des états électroniques $|\pm 1/2\rangle$ et des états de trous lourds $|\pm 3/2\rangle$. Le champ magnétique ne mélange pas les états propres des électrons et des trous et le spectre ne présente que deux raies [184] (figure 3.33). La géométrie Faraday ne permet pas de bien distinguer les trions des excitons, ces derniers se décomposant aussi en deux raies sous champ magnétique [185]. En configuration de Voigt, avec le champ magnétique dans le plan des boîtes, les états de la base précédente sont mélangés. Toutes les transitions deviennent permises et sont alors polarisées linéairement (figure 3.33). On trouve ainsi quatre transitions du trion en configuration de Voigt, la direction de polarisation des deux raies extérieures étant perpendiculaire à la direction de polarisation des deux raies

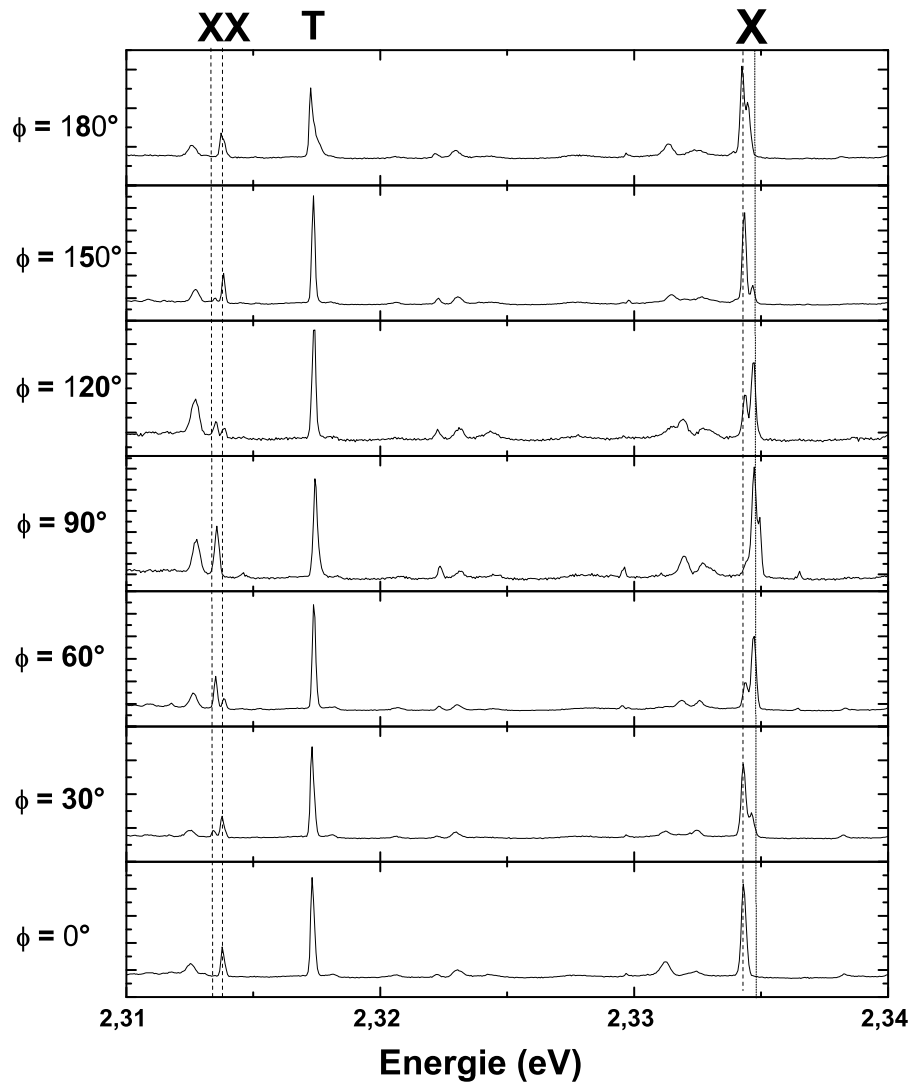


FIG. 3.32 – Etude en polarisation de l'émission d'une boîte quantique de l'échantillon M1573 masqué. Mesures réalisées par M.Koch et K.Kheng

intérieures [186]. Koudinov et al. ont aussi montré que les directions de polarisation de ces raies sont déterminées par l'anisotropie de la boîte quantique et non par le champ magnétique [186].

Le quadruplet du trion en configuration de Voigt a été observé pour la première fois sur des boîtes InGaAs/AlGaAs par Bayer et al. [187] et plus récemment sur des boîtes quantiques CdSe/ZnSe par Flissikowski et al. et par Koudinov et al.[184, 186].

Identification du trion dans nos boîtes

La figure 3.34a) montre la raie biexcitonique, ainsi que la raie notée T dans le spectre de la boîte quantique A de l'échantillon M1573 (figure 3.30), sans champ magnétique et sous un champ magnétique de 11 T. Pour générer le champ magnétique, une bobine supraconductrice à l'intérieur du cryostat est utilisée. Nous voyons clairement que la raie T se sépare en quatre

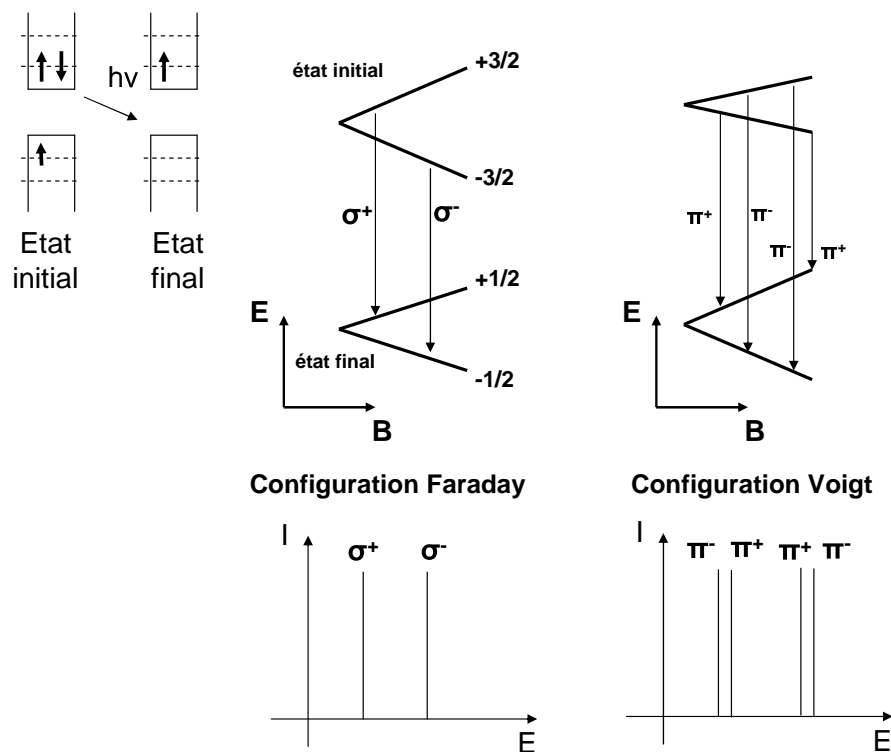


FIG. 3.33 – Transition d'un trion négatif sous champ magnétique en configuration Faraday et en configuration de Voigt et représentations des spectres attendus.

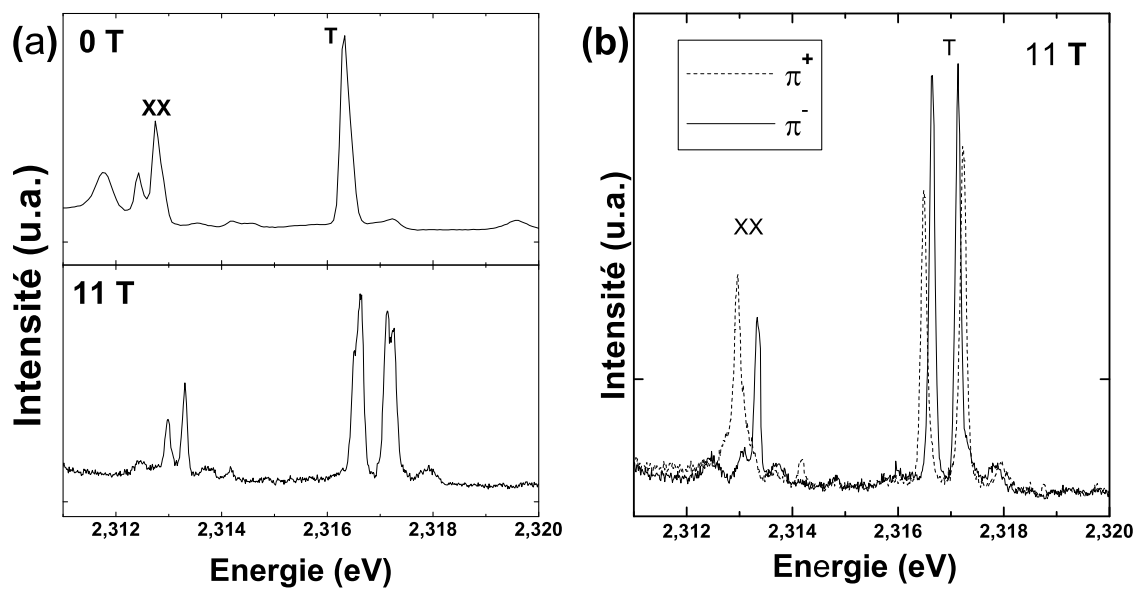


FIG. 3.34 – a) Emission du bi-exciton et du trion de la même boîte quantique de l'échantillon M1573 sans champ magnétique et sous champ magnétique. b) Dépendance en polarisation du spectre sous champ magnétique. Mesures réalisées par M.Koch et L.Besombes

raies sous champ magnétique. La figure 3.34b) montre que les quatre raies sont polarisées selon deux directions qui correspondent aux directions de polarisation du doublet de la raie bi-excitonique. Ces observations et le fait que la séparation énergétique entre la raie T et le biexciton (4 meV) correspond à des valeurs mesurées par d'autres groupes [74], montrent que cette raie correspond effectivement à l'émission du trion provenant de la même boîte que les raies excitoniques et bi-excitoniques observées dans le spectre de μ -PL.

Remarque : En faisant des mesures sous champ magnétique en configuration de Voigt, nous avons remarqué que la plupart des raies uniques de nos boîtes quantiques se décomposent en trois ou quatre raies, ce qui indique que nous formons très facilement des trions dans nos boîtes. La séparation en énergie entre les quatre raies du trion sous champ magnétique varie aussi beaucoup de boîte à boîte. Je renvoie le lecteur à la thèse de S.Moehl [188] pour des études plus précises sur l'émission des trions sous champ magnétique de nos boîtes CdSe/ZnSe.

3.2.4 Etudes en température

Nous avons étudié l'émission de boîtes uniques en fonction de la température. Nous nous sommes en particulier intéressés au décalage spectral et à l'élargissement des raies d'émission avec la température.

Nous avons pu suivre l'évolution de plusieurs raies uniques en température. La figure 3.35 présente l'évolution de l'émission d'une boîte quantique unique dont l'émission reste isolée sur toute la gamme de température explorée. Ainsi, nous avons pu suivre son émission jusqu'à 215 K. Pour une analyse plus précise, la figure 3.36 représente la position spectrale de cette raie d'émission en fonction de la température. Nous avons aussi tracé sur cette figure l'évolution de l'énergie de la bande interdite de ZnSe donnée par le modèle de R.Pässler [34]. Nous voyons que le décalage de la position spectrale de la raie d'émission suit l'évolution du gap de ZnSe. C'est pour cette raison que, au paragraphe 3.1.4 nous avons effectué nos études de temps de déclin en fonction de la température sur un ensemble de boîtes en décalant la fenêtre spectrale utilisée selon la variation du gap de ZnSe avec la température.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, pour pouvoir réaliser une source de photons uniques, la séparation X-XX doit être supérieure à la largeur à mi-hauteur des raies excitoniques. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la largeur à mi-hauteur de nos raies d'émission pour voir jusqu'à quelle température nous pouvons espérer faire fonctionner une source de photons uniques avec nos boîtes quantiques. La figure 3.37 représente l'évolution avec la température de la largeur à mi-hauteur $w(T)$ de la raie considérée dans la figure 3.35. Jusqu'à 70K elle suit une évolution typique [189, 190, 191] avec une augmentation linéaire, puis exponentielle, selon la formule :

$$w(T) = w(0) + \gamma_A T + \frac{\gamma_0}{\exp(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}) - 1} \quad (3.24)$$

où $\gamma_A T$ est la largeur spectrale liée aux collisions avec des phonons acoustiques avec une constante de couplage γ_A et $\frac{\gamma_0}{\exp(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}) - 1}$ est la contribution des phonons optiques, $\hbar\omega_{LO}$ étant l'énergie d'un phonon optique et γ_0 la constante de couplage avec les phonons optiques. Nous avons une évolution linéaire à partir de 70K de la largeur à mi-hauteur. A partir de cette température, la raie "zéro phonons" disparaît complètement du spectre de la boîte unique, uniquement constitué des ailes phonons qui déterminent la largeur spectrale de l'émission. Le petit décrochement observé à 70K sur la figure 3.37 est dû à la disparition

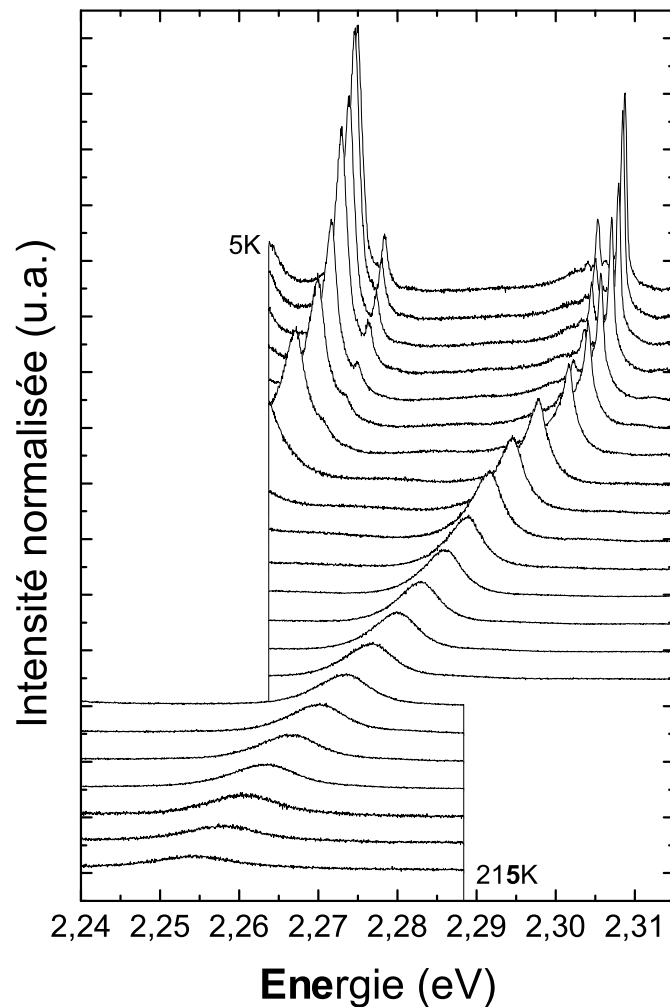


FIG. 3.35 – Spectres de photoluminescence d’une boîte quantique unique en fonction de la température. Les spectres ont été acquis tous les 10K et normalisés par rapport à l’intensité intégrée de la raie unique. Mesures réalisées par S.Moehl.

de la raie zéro phonons du spectre d’émission de la boîte unique. En extrapolant cette croissance linéaire à 300K, nous trouvons une largeur à mi-hauteur de 18 meV, inférieure aux séparations X-XX que nous avons déterminées. Ainsi, le fonctionnement à température ambiante d’un émetteur de photons uniques basé sur des boîtes quantiques CdSe/ZnSe est en théorie possible, pourvu que l’intensité d’une raie unique reste suffisamment importante.

3.2.5 Temps de déclin

Nous avons également effectué des études de photoluminescence résolues en temps sur des boîtes uniques afin d’identifier les différentes raies d’émission. Par ailleurs, nous démontrerons au chapitre suivant l’obtention de l’effet Purcell sur des boîtes quantiques placées en micropiliers par comparaison entre leurs temps de déclin au temps de déclin mesuré sur des boîtes hors cavité. Dans ce cadre, il était donc intéressant de mesurer des valeurs de temps de vie sur des boîtes uniques hors cavité pour vérifier que nous n’avions pas de grosses

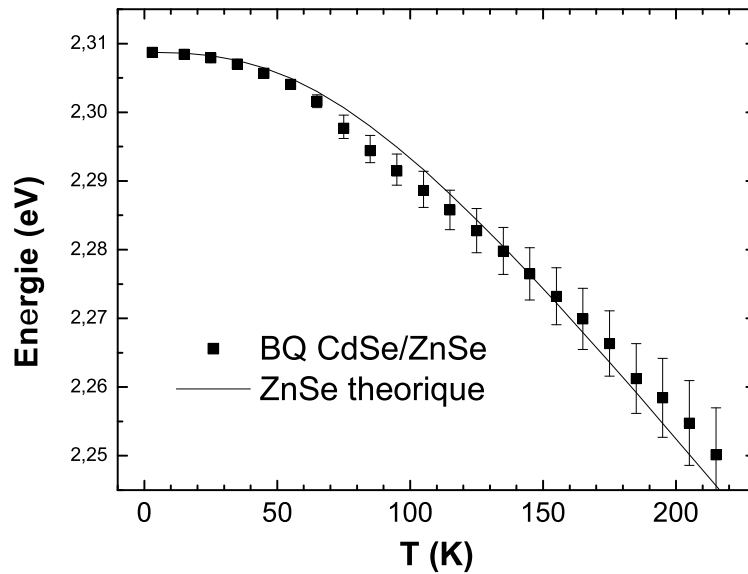


FIG. 3.36 – Évolution de la position spectrale d'une boîte quantique unique avec la température et comparaison avec l'évolution de l'énergie de bande interdite de ZnSe [34]. Mesures réalisées par S.Moehl

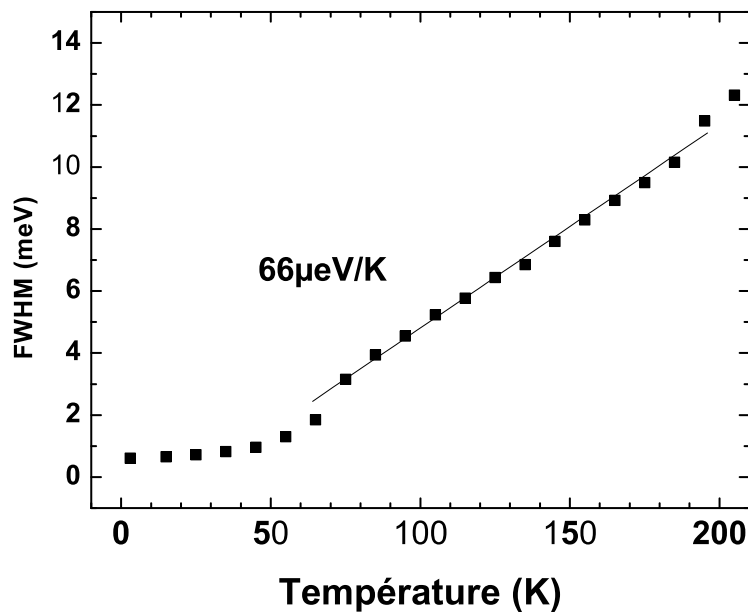


FIG. 3.37 – Évolution avec la température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'émission d'une boîte unique. Mesures réalisées par S.Moehl.

variations de boîte à boîte par rapport aux temps de déclin mesurés sur un ensemble de boîtes.

La figure 3.38 présente des images de luminescence obtenues avec une caméra à balayage de fentes en utilisant l'ouverture de l'échantillon M1573 masqué nous ayant permis d'observer la boîte quantique A (figure 3.30). L'excitation pour cette expérience est procurée par un

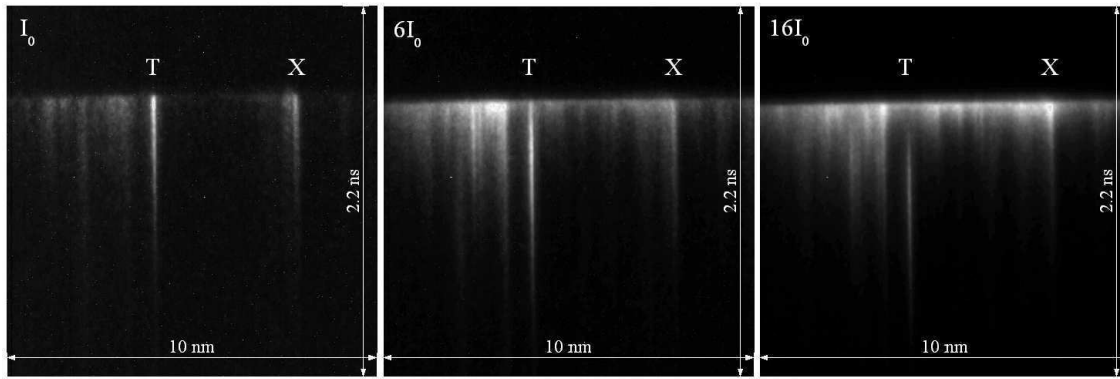


FIG. 3.38 – Images de la caméra à balayage de fentes obtenus pour différentes puissances d'excitation ($I_0 \approx 5W/cm^2$) avec une excitation titane saphir à 400 nm sur la boîte quantique A (figure 3.30). Mesures réalisées par M.Koch et K.Kheng

laser titane saphir à 400 nm et un réseau de 1200 traits/mm avec un monochromateur de 30 cm de focale nous permettant d'obtenir la dispersion spectrale. Les trois images présentées correspondent à différentes densités d'excitation. L'excitation étant à 400nm, les charges sont créées dans les barrières lors de cette expérience. De même que pour les expériences de μ -PL, le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope qui permet aussi de collecter la luminescence de l'échantillon. Par rapport aux spectres de la figure 3.30, des lignes spectrales supplémentaires sont observées et l'émission du biexciton est maintenant superposée à d'autres lignes spectrales. Nous n'avons donc pu étudier que la dynamique de l'exciton (X) et du trion (T).

Nous voyons sur ces images que pour de faibles densités d'excitation, toutes les lignes spectrales ont un temps de montée très court et atteignent leur intensité maximale au même instant, directement après l'impulsion excitatrice. Ces observations changent quand on augmente l'intensité d'excitation. Dans la seconde figure, l'apparition du trion est retardée et atteint son maximum environ 200 ps après les autres lignes spectrales. Ce délai est encore plus important dans la troisième image. Ceci est dû au fait que plusieurs excitons sont présents dans la boîte à $t=0$ pour des densités d'excitation importantes [192] : il faut attendre l'émission du biexciton chargé avant de pouvoir observer celle du trion. De manière surprenante, nous n'avons pas mesuré de retard dans l'émission de l'exciton. Ceci est peut-être dû à l'apparition d'une bande d'émission large à de fortes densités d'excitation qui masquerait le retard de l'émission de l'exciton.

Nous nous proposons de présenter un modèle simple pour mieux pouvoir exploiter ces mesures de déclin radiatif. Soit $p_i(t)$ la probabilité de trouver i excitons dans une boîte quantique à l'instant t . Supposons une occupation maximale par N excitons. Cette occupation maximale est atteinte à $t = 0$, après l'impulsion excitatrice et dépend de l'intensité d'excitation. La somme sur toutes les probabilités vaut 1 :

$$\sum_{i=0}^N p_i(t) = 1 \quad (3.25)$$

L'évolution temporelle des probabilités p_i est fixée par :

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{p_i}{\tau_i} + \frac{p_{i+1}}{\tau_{i+1}} \quad (3.26)$$

Le premier terme décrit le déclin du multiexciton i et le second terme sa génération par la disparition du multiexciton $i + 1$. Nous prenons comme conditions aux limites $p_N(0) = 1$ et $p_{i < N}(0) = 0$. La solution du système 3.26 s'écrit [192] :

$$p_i(t) = \begin{cases} \sum_{k=1}^N \frac{\tau_k^{(N-1)}}{\prod_{j=1, j \neq k}^N (\tau_k - \tau_j)} (1 - \exp(-t/\tau_k)) & \text{pour } i=0 \\ \sum_{k=i}^N \frac{\tau_k^{(N-i-1)} \tau_i}{\prod_{j=i, j \neq k}^N (\tau_k - \tau_j)} \exp(-t/\tau_k) & \text{pour } 0 < i \leq N \end{cases} \quad (3.27)$$

A faible puissance d'excitation, la boîte quantique est remplie au plus avec un exciton, puisque la probabilité d'avoir deux excitons est proportionnelle au carré de l'excitation et est donc très petite. Dans ce cas, la probabilité d'avoir un exciton dans la boîte est maximale à $t=0$ et décroît ensuite exponentiellement (d'autres groupes [77, 74] ont observé un déclin biexponentiel, avec une deuxième contribution ayant un temps de vie très long, de l'ordre de plusieurs nanosecondes ; cette composante longue dans le déclin de la luminescence a été attribuée à l'exciton noir qui peut devenir brillant du fait de processus de renversement du spin).

Quand l'intensité d'excitation augmente, la probabilité de présence d'un biexciton à $t = 0$ augmente. L'intensité du biexciton décroît alors exponentiellement avec un temps caractéristique égal à son temps de vie, laissant dans la boîte un exciton. La dynamique de l'exciton est alors décrite par :

$$p_1(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) - A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3.28)$$

Cette équation n'est qu'un cas particulier de l'équation 3.27 pour $N = 2$ et $\tau_2 < \tau_1$, ce qui est le cas en pratique. Quand l'intensité d'excitation augmente encore, il faut prendre en compte la présence du triexciton. La probabilité de présence du triexciton étant proportionnelle à l'intensité d'excitation au cube, nous ne le prendrons pas en compte et, à forte densité d'excitation, nous considérerons que la boîte est peuplée par un biexciton à $t = 0$. Ces raisonnements sont bien sûr toujours valables pour le trion qui est dans la boîte suite à la recombinaison du biexciton chargé à forte densité d'excitation.

La figure 3.39 présente les spectres de déclin de luminescence mesurés à différentes puissances d'excitation sur les raies excitoniques (X) et du trion (T) de la figure 3.38. Pour une puissance d'excitation $I_0 \approx 5W/cm^2$, le déclin de l'exciton est monoexponentiel : nous n'observons pas ici de deuxième composante liée à un processus de renversement de spin faisant passer l'exciton de l'état noir à brillant. Nous mesurons ainsi un temps de vie de l'exciton $\tau_X = 252$ ps. Par contre, nous observons déjà un retard dans la décroissance de l'intensité du trion dont le spectre est mieux ajusté en introduisant un temps de montée de 190 ± 15 ps correspondant au temps de vie du biexciton chargé et un temps de descente de 230 ps correspondant au temps de vie de l'exciton chargé. Pour $I_0 \leq I \leq 3I_0$, à la fois l'exciton et le trion ont un déclin biexponentiel. Pour $6I_0 \leq I \leq 20I_0$ nous observons une émission large qui devient importante avec un déclin rapide de l'ordre de 150 ps qui est responsable du pic au début des spectres de déclin de luminescence. Le temps de déclin relativement rapide de ce fond continu nous amène à penser qu'il pourrait provenir de transitions entre états excités d'autres boîtes quantiques. Ce fond continu est aussi probablement la raison pour laquelle nous n'observons pas de retardement de l'émission de l'exciton à forte densité d'excitation et fausse également le comportement de la descente. Nous avons donc utilisé les faibles puissances d'excitation ($I_0 \leq I \leq 3I_0$) pour estimer le plus précisément possible

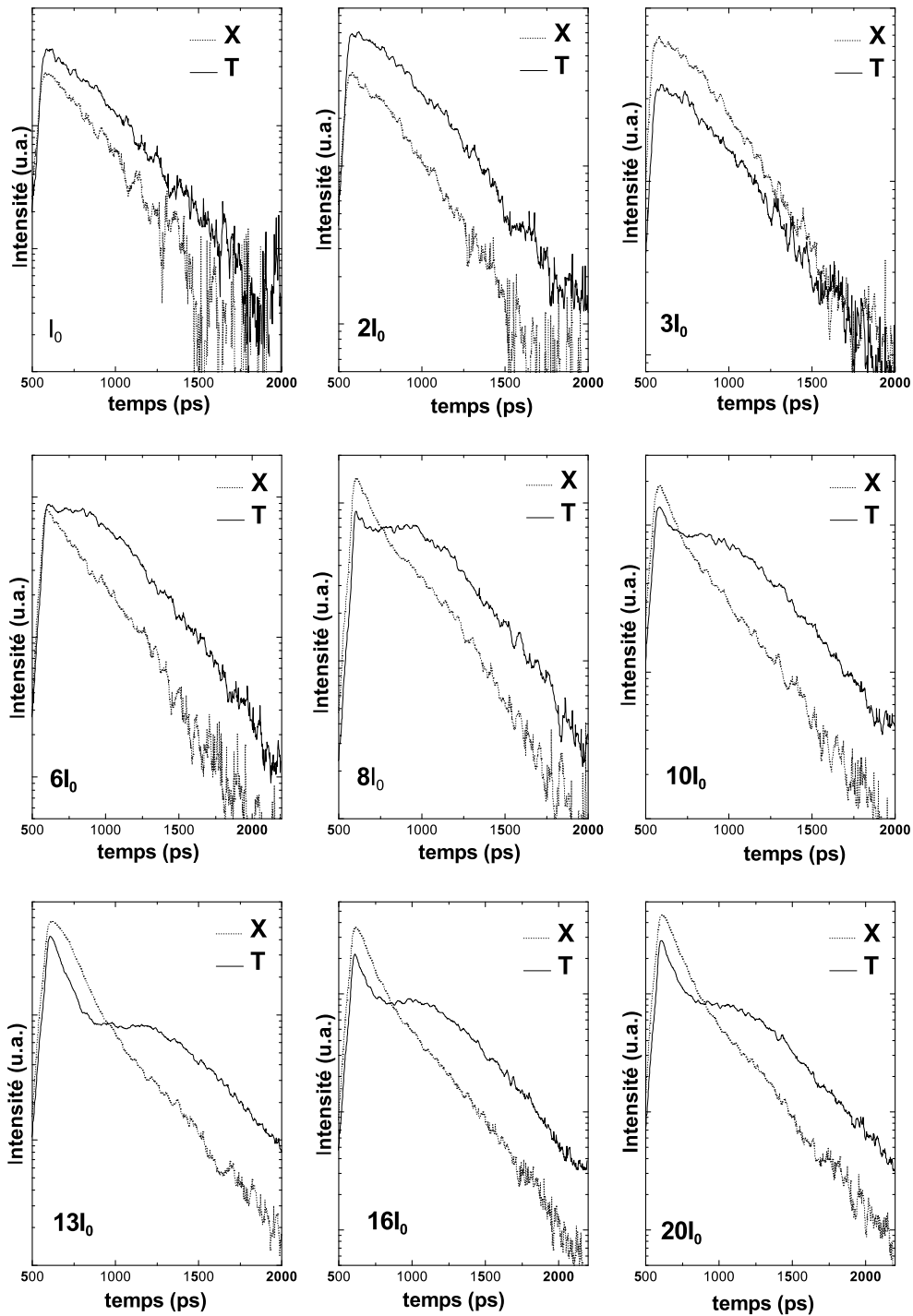


FIG. 3.39 – Dynamique de l'exciton (X) et du trion (T) à différentes puissances d'excitation ($I_0 \approx 5W/cm^2$).

les temps de vie de l'exciton, du trion, du biexciton et du biexciton chargé dans cette boîte quantique. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.2.

	temps de vie
Exciton (X)	249±8 ps
Trion (T)	247±7 ps
Biexciton	186±20 ps
Biexciton chargé	190±20 ps

TAB. 3.2 – Temps de vie de l’exciton, du trion, du biexciton et de l’exciton chargé mesurés sur la boîte quantique A de l’échantillon M1573 (figure 3.30).

3.3 Conclusion

Nos études ont montré l’influence du mode de croissance et en particulier de la méthode utilisée pour traiter la couche de CdSe avant encapsulation sur la localisation des charges et sur les propriétés optiques des boîtes quantiques.

Dans le cas où nous ne cherchons pas à induire de transition 2D-3D de la couche CdSe (échantillon M1572), nous avons vu que les charges sont localisées à basse température sur des fluctuations d’interfaces d’un puits mince et qu’elles se délocalisent à plus haute température dans une couche bidimensionnelle. Nous avons alors des temps de déclin longs, caractéristiques de faibles forces d’oscillateur et variant beaucoup avec l’énergie d’émission.

Quand un recuit sous sélénium de la couche de CdSe à 340°C a été effectué avant l’encapsulation, les temps de déclin sont beaucoup plus courts et nous observons une localisation dans les boîtes jusqu’à environ 200K. Cependant, les temps de déclin varient beaucoup avec l’énergie d’émission et les résultats sont assez peu reproductibles quand cette méthode est utilisée.

Dans le cas où du sélénium amorphe est utilisé pour induire la transition 2D-3D de la couche CdSe, nous observons systématiquement l’émission d’une distribution bimodale de boîtes, avec des temps de déclin constants en fonction de l’énergie d’émission au sein d’une même distribution de boîtes. A plus forte densité d’excitation, nous observons également l’émission provenant d’une couche de mouillage. Pour la distribution de boîtes basse énergie, nous observons une localisation dans les boîtes jusqu’à 180 K environ.

Des mesures de micro-photoluminescence nous ont permis d’identifier l’exciton, le biexciton et le trion dans certaines de nos boîtes formées par utilisation de sélénium amorphe. Nous avons aussi pu mesurer les temps de vie de ces trois espèces.

Nous allons maintenant regarder comment sont modifiées les propriétés d’émission quand nos boîtes sont localisées dans une microcavité pilier 0D.

Chapitre 4

Boîtes quantiques CdSe/ZnSe en microcavités piliers

Ce chapitre traite de la modification de l'émission spontanée des boîtes quantiques CdSe/ZnSe lorsqu'elles sont placées dans des microcavités piliers. Nous ferons d'abord des rappels sur l'électrodynamique quantique en cavité permettant de comprendre l'exaltation de l'émission spontanée induite par une cavité. Nous verrons ensuite l'approche que nous avons utilisée pour mettre nos boîtes quantiques CdSe/ZnSe dans des cavités micropiliers, avec utilisation de cavités hybrides et utilisation de diélectriques SiO_2/TiO_2 pour réaliser les miroirs de Bragg. Nous nous intéresserons ensuite aux modes confinés dans des cavités piliers et nous présenterons le formalisme que nous avons utilisé pour calculer l'énergie des modes confinés et les facteurs de Purcell dans nos structures. Nous présenterons enfin des résultats de temps de déclin mesurés sur des boîtes uniques en cavité, démontrant pour la première fois l'observation de l'effet Purcell sur des boîtes II-VI. Ces résultats seront confrontés à des calculs de facteurs de Purcell théoriques dans nos structures.

4.1 Contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques uniques

4.1.1 Modification d'émission spontanée d'un émetteur placé en cavité

Purcell [1], en 1946, est le premier à prédire que l'émission spontanée n'est pas la propriété seule de l'émetteur, mais aussi de son environnement. En particulier, la présence d'une cavité résonante à la fréquence de l'émetteur permet d'augmenter son émission spontanée. Cet effet est appelé l'effet Purcell.

L'électrodynamique quantique a motivé de nombreuses expériences ces vingt dernières années. Goy et al. [2] observent pour la première fois en 1983 un raccourcissement du taux d'émissions spontanée d'atomes de Rydberg en cavité. Yablonovitch [5] propose en 1987 d'appliquer les concepts issus de l'électrodynamique quantique en cavité pour concevoir des procédés opto-électronique plus performants. Plus récemment, l'électrodynamique quantique a été appliquée à des boîtes quantiques en cavité [193]. Le contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques en cavité a été observé [13, 194, 195, 196, 197] et appliqué à la réalisation de sources à photons uniques avec l'utilisation de cavités micropiliers [18, 19, 198, 20]. Ces résultats ont été obtenus avec des matériaux III-V en utilisant des boîtes quantiques InAs/GaAs, ce qui empêche le fonctionnement l'émission de photons

uniques à des températures supérieures à 100 K du faible écart en énergie excitation-biexciton dans ces systèmes (cf. paragraphe 1.3.2 du chapitre 1). Les mesures sur boîtes quantiques uniques CdSe/ZnSe présentées au chapitre 3 montrent que la séparation exciton-biexciton et l'évolution avec la température de la largeur des raies excitoniques permettent d'envisager un fonctionnement proche de la température ambiante de sources de photons uniques utilisant ces boîtes quantiques.

La géométrie pilier présente plusieurs avantages. Dans un micropilier, l'effet Purcell permet de préparer les photons uniques dans un même état quantique et d'obtenir des taux d'extraction de photons importants [199]. L'émission dans des modes de cavité permet aussi de contrôler la directionnalité de l'émission [21, 22]. L'utilisation de micropiliers à section elliptiques pour réaliser des sources de photons uniques permet aussi de contrôler la polarisation des photons émis [17, 18]. De telles sources de photons uniques ont des applications dans des domaines de l'information quantique, tels que le calcul quantique [200, 201] ou la cryptographie quantique [19, 202].

4.1.2 Effet Purcell

Il existe en fait deux types de comportements possibles pour un émetteur en cavité. Si la cavité est d'assez bonne qualité pour "piéger" le photon longtemps, on se trouve dans le régime de *couplage fort* : le photon émis dans le mode de cavité peut être réabsorbé de manière cohérente par l'émetteur avant de s'échapper hors de la cavité. On observe alors un état mixte émetteur/mode de cavité. L'émetteur est préférentiellement couplé à un mode unique discret. Ce couplage entre l'émetteur et le mode de cavité est caractérisé par la pulsation de Rabi $\Omega = \sqrt{\frac{\omega d^2}{2\epsilon_0 \hbar^2 n^2 V_{eff}}}$, où ω est la pulsation du mode de cavité, V_{eff} le volume effectif de ce mode (défini plus loin), d le dipôle de l'émetteur et n l'indice du milieu. L'émetteur et le mode échangent de l'énergie de façon réversible. Ces oscillations sont amorties si d'autres phénomènes affectent l'évolution de ce système couplé. C'est le cas si des pertes dans la cavité deviennent importantes : le photon émis peut alors se désexciter dans des modes extérieurs à la cavité avant d'être réabsorbé par l'émetteur. Les oscillations de Rabi disparaissent pour laisser place à un déclin exponentiel : on est dans un régime de *couplage faible*. L'émission devient alors un processus irréversible. Comme nous allons le détailler par la suite, la cavité a quand même un effet sur le processus d'émission : le taux d'émission spontanée est modifié, ce qui se traduit par un changement des temps de vie radiatifs. C'est ce qu'on appelle l'effet Purcell.

Dans le cas du couplage faible, le photon émis dans le mode de cavité se couple à un continuum de modes à l'extérieur de la cavité, avant de pouvoir être réabsorbé et l'émission devient un processus irréversible. On étudie alors l'interaction de l'émetteur avec le mode de cavité dilué dans le continuum. Cette dilution consiste en un élargissement du mode de cavité, qui devient une Lorentzienne de largeur $\Delta\omega = \frac{\omega_{cav}}{Q}$ où Q est le facteur de qualité de la cavité et ω_{cav} la pulsation centrale de la cavité. La densité d'états du champ électromagnétique dans un mode de cavité s'écrit alors :

$$\rho_{cav}(\omega) = \frac{2Q}{\pi\omega_{cav}} \frac{\omega_{cav}^2}{4Q^2(\omega - \omega_{cav})^2 + \omega_{cav}^2} \quad (4.1)$$

Le taux d'émission spontanée, c'est à dire le passage de l'état $|e, 0\rangle$ d'un émetteur excité dans une cavité sans photon vers l'état $|g, 1\rangle$ d'un émetteur dans son état fondamental dans

une cavité contenant un photon peut être calculé par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma(\omega, \vec{E}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle e, 0 \mid -\vec{d}\vec{E} \mid g, 1 \rangle \right|^2 \rho(\omega) \quad (4.2)$$

où $H = -\vec{d}\vec{E}$ est l'Hamiltonien d'interaction entre le dipôle \vec{d} et le champ électrique \vec{E} . Le facteur de Purcell correspond au facteur de renforcement maximum du taux d'émission spontanée par rapport au taux d'émission Γ_0 dans le vide :

$$F_p = \frac{\Gamma_{max}}{\Gamma_0} \quad (4.3)$$

Le taux d'émission spontanée maximum est obtenu pour un émetteur placé spectralement au maximum de la densité de mode, c'est à dire à la pulsation ω_{cav} , et situé spatialement au maximum $|\vec{E}_{max}|$ du champ électrique du mode confiné, avec son dipôle parallèle à celui-ci.

Comme nous avons $\int \rho_{cav}(\omega)d\omega = 1$, le maximum de la densité est d'autant plus grand que la largeur de mode $\Delta\omega$ est petite et donc que son facteur de qualité Q est grand. Il en résulte $\Gamma_{max} \propto Q$. Nous pouvons ensuite définir le volume effectif V_{eff} du mode de cavité :

$$V_{eff} = \frac{\int \int \int n^2(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3r}{n^2 |\vec{E}_{max}|^2} \quad (4.4)$$

où n est l'indice optique. Nous voyons que $|\vec{E}_{max}|$ est d'autant plus grand que V_{eff} est petit. Nous obtenons donc $\Gamma_{max} \propto 1/V_{eff}$ et ainsi $F_p \propto Q/V_{eff}$. Un calcul rigoureux décrit dans [14, 53] donne comme expression du facteur de Purcell d'un mode de cavité :

$$F_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q(\frac{\lambda}{n})^3}{V_{eff}} \quad (4.5)$$

où $\frac{\lambda}{n}$ est la longueur d'onde dans la cavité.

Le facteur de Purcell est un facteur de mérite de la cavité seule, qui indique quelle est l'exaltation maximale du taux d'émission spontanée qu'elle peut fournir, sous réserve qu'un émetteur "idéal" soit employé.

Une microcavité présente aussi des modes de fuite. Pour un émetteur parfaitement accordé spatialement et spectralement avec le mode de cavité, le taux d'émission spontanée total est :

$$\Gamma_t = (F_p + \gamma)\Gamma_0 \quad (4.6)$$

où γ/Γ_0 est le taux d'émission spontanée dans les modes de fuite. Dans la suite, nous appellerons F le facteur d'exaltation total de l'émission spontanée, défini par $F = \Gamma_t/\Gamma_0 = F_p + \gamma$.

Dans les structures micropiliers auxquelles nous allons nous intéresser, les émetteurs sont des boîtes quantiques. Pour une boîte placée à la position \vec{r} et émettant à la pulsation ω dans un mode de cavité, l'exaltation de son taux d'émission spontanée sera dans le cas général plus faible que celle donnée par le facteur de Purcell du mode. Nous pouvons calculer un facteur de Purcell effectif $F_p(\vec{r}, \omega)$ pour cet émetteur qui s'exprime de la façon suivante [14] :

$$F_p(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{2} \frac{|\vec{E}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{max}|^2} \frac{\rho(\omega)}{\rho(\omega_{cav})} F_p \quad (4.7)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ tient compte du fait que le dipôle de la boîte quantique est situé aléatoirement dans le plan xy [203] des boîtes : dans la règle d'or de Fermi, l'effet de moyenne du terme $\vec{d} \cdot \vec{E}$ dans le plan xy conduit à une réduction d'un facteur 2 du facteur de Purcell. Les rapports $\frac{|\vec{E}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{max}|^2}$ et $\frac{\rho(\omega)}{\rho(\omega_{cav})}$ rendent compte d'une diminution de l'effet Purcell si la boîte quantique n'est pas située au maximum du champ électrique et si $\omega \neq \omega_{cav}$.

Le taux d'émission spontanée total $\Gamma_t(\vec{r}, \omega)$ est alors donné par :

$$\Gamma_t(\vec{r}, \omega) = (F_p(\vec{r}, \omega) + \gamma)\Gamma_0 \quad (4.8)$$

Le taux d'émission spontanée Γ d'un émetteur est directement relié à son temps de vie τ par la relation $\Gamma = \frac{1}{\tau}$. Ainsi, nous pouvons mesurer expérimentalement le facteur d'exaltation de l'émission spontanée en cavité par la relation :

$$F = \frac{\tau_{free}}{\tau_{cav}} \quad (4.9)$$

où τ_{free} est le temps de vie dans l'espace libre et τ_{cav} est le temps de vie en cavité.

L'effet Purcell permet aussi d'obtenir une émission préférentielle dans le mode de cavité auquel la boîte est couplée. On peut définir la fraction β des photons émis dans le mode de cavité comme étant le rapport entre le taux d'émission spontanée dans le mode et le taux d'émission spontanée total :

$$\beta(\vec{r}, \omega) = \frac{F_p(\vec{r}, \omega)}{F_p(\vec{r}, \omega) + \gamma} \quad (4.10)$$

Pour des facteurs de Purcell grands devant γ , nous voyons qu'il est possible de collecter la quasi-totalité des photons dans le mode de cavité. Ainsi, des taux d'efficacité de collection proche de 1 sont possibles en réalisant des sources à photons uniques avec des micropiliers. De plus, les photons sont alors préparés dans un seul mode électromagnétique. Si le mode n'est pas dégénéré, l'émission peut vraiment être qualifiée de monomode.

Nous allons maintenant présenter les microcavités que nous avons utilisées pour contrôler l'émission spontanée dans nos boîtes quantiques CdSe/ZnSe : les micropiliers. Nous allons d'abord présenter l'élaboration de ces micropiliers, puis nous présenterons un calcul détaillé du champ électromagnétique dans les modes confinés des micropiliers.

4.2 Présentation des micropiliers

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu l'importance d'utiliser des microcavités de grand facteur de qualité Q et de petit volume effectif V_{eff} pour obtenir de grands facteurs de Purcell. Ceci nous incite à développer des cavités tridimensionnelles. Des microcavités à grands facteurs de qualité peuvent être obtenues par l'utilisation de microdisques [196, 195, 204] ou de cristaux photoniques [205, 206, 207, 208]. Cependant les microdisques ne permettent pas de contrôler la directionnalité de l'émission et l'élaboration de cristaux photoniques de bonnes qualités nécessite de parfaitement maîtriser des étapes de gravures complexes. Nous avons donc utilisé des micropiliers, qui ont été introduits en tant que microrésonateurs pour la première fois par Jewell et al.[10, 11].

4.2.1 Elaboration des micropiliers

Les micropiliers sont réalisés à partir de microcavités planaires [209, 210]. Pour réaliser de telles cavités planaires, nous devons insérer une couche active contenant les boîtes quantiques entre deux miroirs plans parallèles. Nous avons utilisé des miroirs de Bragg (DBR) car ils permettent d'obtenir des coefficients de réflectivité élevés.

Un miroir de Bragg est formé d'alternances de couches d'indices optiques différents (d'épaisseurs l_1 et l_2 et d'indices n_1 et n_2). Ces miroirs permettent d'obtenir des réflectivités très élevées (>99.9%) par des effets d'interférences constructives. Le nombre de paires de couches utilisées dans chaque miroir d'une cavité détermine la réflectivité des miroirs de Bragg et la finesse spectrale de la cavité. L'épaisseur des couches doit être choisie de manière à vérifier la condition de Bragg :

$$n_1 l_1 = n_2 l_2 = \frac{\lambda_{Br}}{4} \quad (4.11)$$

où λ_{Br} est la longueur d'onde de Bragg du miroir pour laquelle la réflectivité du miroir en incidence normale est maximum. La réflectivité est alors élevée sur une plage de longueurs d'onde appelée *stop-band*, de largeur $\Delta\lambda \approx \frac{2\lambda_{Br}}{\pi} \frac{n_1 - n_2}{\pi(n_1 + n_2)}$.

Pour élaborer des miroirs de Bragg par épitaxie, nous devons disposer de matériaux présentant le même paramètre de maille pour éviter la relaxation des contraintes par formation de dislocations. Ainsi, dans le cas des matériaux III-V à base d'arsenic, les miroirs de Bragg peuvent être facilement élaborés en alternant des couches de GaAs et d'AlAs, qui présentent un paramètre de maille quasiment identique et des indices optiques différents (cf. figure 1.4 du chapitre 1). Dans le cas des séléniures, nous ne disposons pas d'une telle paire de matériaux binaires présentant le même paramètre de maille. Pour élaborer une cavité planaire par épitaxie, il faut faire croître des alliages ternaires ou quaternaires. Des alliages ternaires tels que ZnCdSe et ZnMgSe présentent un faible contraste d'indice. De plus, les miroirs de Bragg doivent être élaborés de part et d'autre d'une couche de ZnSe contenant des boîtes quantiques CdSe pour réaliser une cavité Fabry-Pérot. Du fait de la différence de paramètre de maille entre ZnSe et de tels alliages, en utilisant cette approche, nous n'aurions pas d'autre choix que de faire relaxer plastiquement la couche de ZnSe avec formation de dislocations, ce qui aurait pour effet de dégrader à la fois le facteur de qualité de la cavité et le rendement quantique des boîtes CdSe/ZnSe. Pour utiliser des matériaux à fort contraste d'indice et en accord de paramètre de maille avec ZnSe, il faudrait pouvoir élaborer des alliages contenant du soufre. Nous ne sommes pas équipé d'une cellule de soufre, ce qui rendait la réalisation de tels alliages impossible. De plus, pour élaborer des miroirs de Bragg de bonne qualité, il faut parfaitement maîtriser la composition et l'épaisseur des couches. Il faut aussi mener des études pour mesurer précisément l'indice optique de ces alliages aux longueurs d'ondes d'émission de nos boîtes quantiques. Quand nous ne pouvions pas faire croître de tampon GaAs avant la croissance de la couche II-VI, une telle maîtrise de composition et d'épaisseur était impossible du fait que nous avions du mal à observer des oscillations de RHEED. Nous avons donc opté pour une autre approche consistant à utiliser des dépôts d'oxydes SiO_2/TiO_2 pour élaborer les miroirs de Bragg.

SiO_2 et TiO_2 sont deux oxydes de grande différence d'indice dont nous pouvons réaliser des couches homogènes de bonne qualité grâce à un bâti d'évaporation à pulvérisation cathodique. Dans un tel bâti, les charges solides sont chauffées par un canon à électrons. La figure 4.1 présente les indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde que nous avons utilisés pour définir la structure des miroirs d'oxyde. Ces courbes ont été calculées

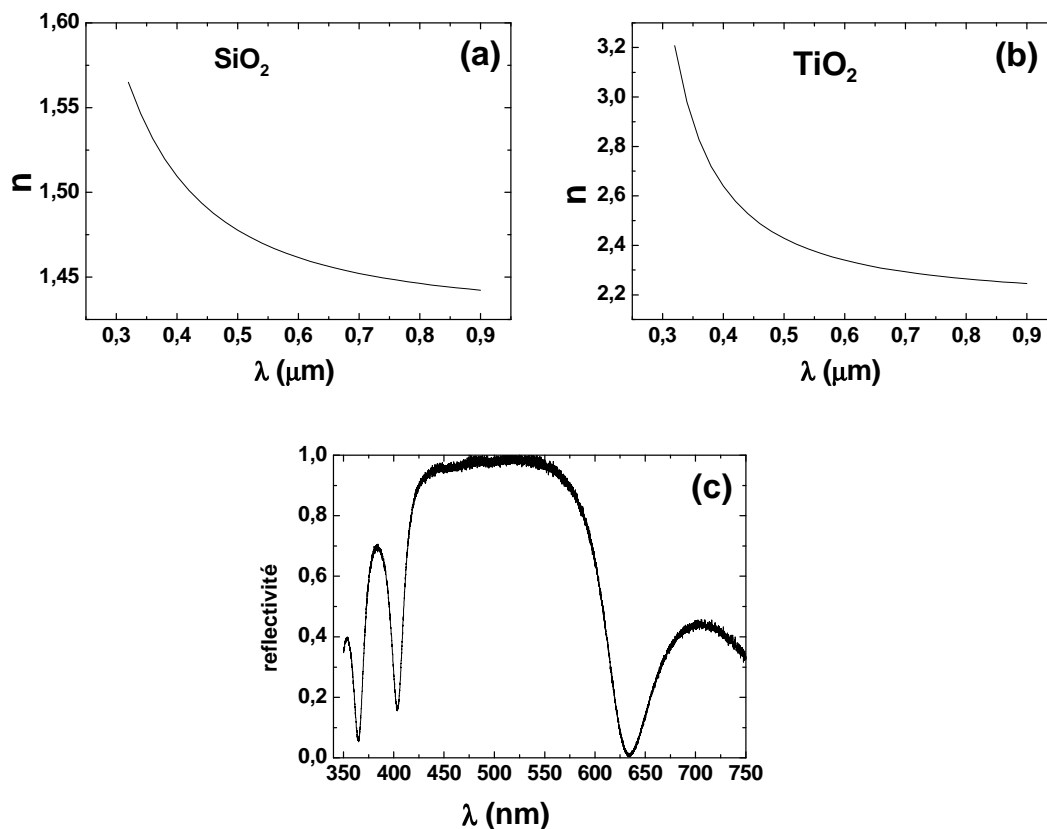


FIG. 4.1 – a)b) Indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde de SiO_2 et TiO_2 utilisés pour définir la structure des miroirs de Bragg [211]. c) Réflectivité d'un miroir de Bragg centré à $\lambda_c=515$ nm réalisé en utilisant cinq paires de SiO_2/TiO_2 d'épaisseurs optiques $\lambda_c/4$

suivant une relation de Sellmeier avec des paramètres qui ont été ajustés au mieux pour rendre compte de mesures expérimentales [211]. La figure 4.1 présente aussi la réflectivité d'un miroir de Bragg qui a été réalisé avec 5 paires SiO_2/TiO_2 . Nous voyons que, du fait de la grande différence d'indice entre les deux matériaux, la réflectivité est quasiment égale à 1 sur toute la *stop-band* qui a une largeur de 160 nm.

La méthode utilisée pour réaliser les micropiliers est décrite dans la figure 4.2 et a été développée en collaboration avec E.Delamadelaide et A.Balocchi pour le dépôt des miroirs d'oxydes et J.M.Gérard et L.Ferlazzo pour la gravure des micropiliers. Nous faisons croître une couche de ZnSe d'épaisseur optique $\lambda/2$ (λ étant la longueur d'onde des boîtes que l'on veut placer en résonance avec la cavité) contenant un plan de boîtes quantique CdSe/ZnSe (élaborées par utilisation de sélénium amorphe) à mi-épaisseur. Le premier miroir de Bragg est élaboré en déposant 8.5 paires de TiO_2/SiO_2 en utilisant des épaisseurs optiques $\lambda/4$ pour chaque couche. L'échantillon est alors collé sur une plaque de verre du côté du miroir d'oxyde à l'aide d'une colle époxy. Le substrat GaAs est ensuite retiré par attaque chimique sélective à l'aide d'une solution $NaOH : H_2O_2 : H_2O$. La solution que nous utilisons présente une sélectivité de l'ordre de 1 pour 200 (pour un même temps d'attaque de deux surfaces différentes ZnSe et GaAs, 1 molécule est retirée de la surface ZnSe pour 200 molécules éliminées de la surface GaAs). Cette sélectivité n'est pas suffisante pour

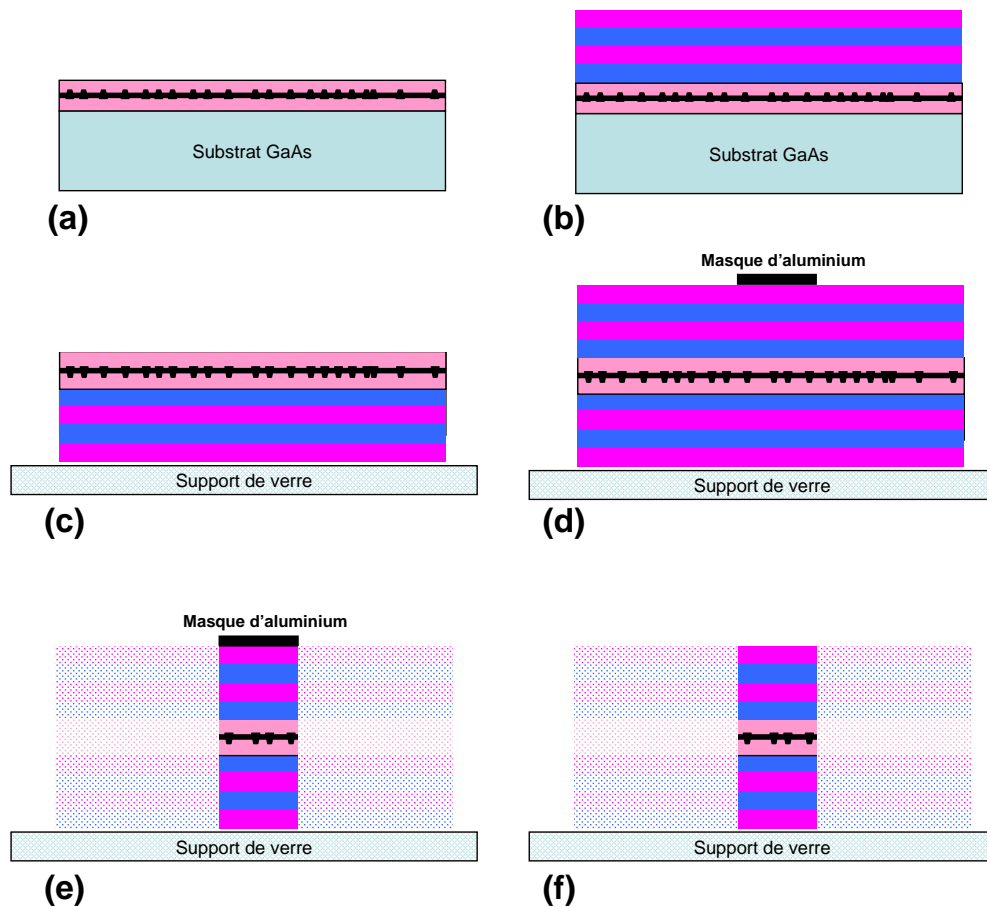


FIG. 4.2 – Réalisation de micropiliers avec élaboration des miroirs de Bragg par dépôt d'oxyde SiO_2/TiO_2 : a) Croissance d'une couche de ZnSe contenant un plan de boîtes quantique CdSe au milieu ; l'épaisseur optique de la couche est égale à $\lambda/2$, λ étant la longueur d'onde des boîtes que l'on veut placer en résonance avec la cavité. b) Dépôt du premier miroir de Bragg. c) Collage de la structure sur un support de verre côté miroir de Bragg et retrait du substrat par attaque chimique sélective. d) Dépôt du second miroir et de masques d'aluminium de $0.9\mu m$ à $6\mu m$ de diamètre. e) Gravure des piliers par gravure ionique réactive (RIE) pour les couches d'oxyde et gravure chimique pour la couche II-VI. f) Retrait des masques d'aluminium par attaque acide.

obtenir une surface suffisamment lisse après le retrait du substrat pour ne pas introduire de pertes supplémentaires dans la cavité. A ce stade, afin de lisser la surface, nous pouvons faire une reprise de croissance. L'échantillon est alors réintroduit dans le bâti de croissance II-VI pour faire croître quelques monocouches supplémentaires de ZnSe en mode ALE. Ceci nous permet d'ajuster l'épaisseur optique de la couche de ZnSe que nous mesurons ex-situ par diffraction X haute résolution et aussi de lisser la surface. 4.5 paires TiO_2/SiO_2 sont ensuite déposées pour élaborer le second miroir. Nous obtenons ainsi une cavité planaire. Des masques d'aluminium entre 0.5 et $6\mu m$ de diamètre sont déposés par un procédé de lithographie électronique similaire à celui décrit dans la figure 3.28 du chapitre 3. Les couches d'oxydes sont alors gravées par gravure ionique réactive avec un plasma fluoré et la couche de semiconducteurs II-VI est gravée par attaque chimique à l'aide d'une solution

$HBr : H_2O_2 : HCl : H_2O$. La gravure des couches d'oxyde est une étape qui a été difficile de mettre au point. Nous voyons par exemple sur la photo de microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 4.5 que nous n'arrivons pas à obtenir des flancs bien droits, du fait de "l'effet d'ombre" des masques d'aluminium pendant le bombardement ionique. La gravure chimique de la couche II-VI est plus isotrope. Il est aussi difficile de réaliser des images MEB de bonne qualité des micropiliers obtenus, car le support en verre et la colle époxy utilisés font que l'échantillon se charge sous balayage électronique.

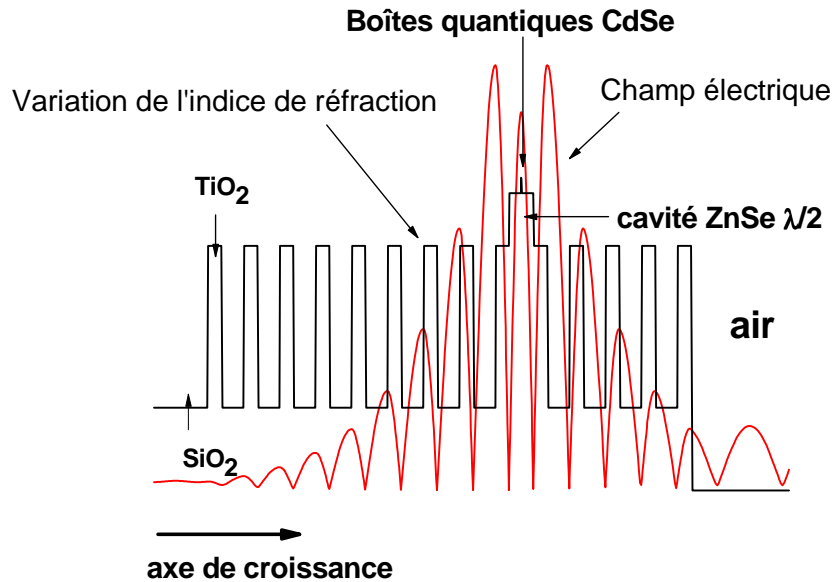


FIG. 4.3 – Variation de l'indice de réfraction et de l'amplitude du champ électrique suivant l'axe de croissance dans une cavité planaire constituée d'une couche $\lambda/2$ de ZnSe contenant un plan de boîtes quantiques au milieu et de deux miroirs de Bragg TiO_2/SiO_2 de 8.5 paires et 4.5 paires.

Pour augmenter les facteurs de Purcell des modes confinés, les volumes effectifs des modes doivent être les plus petit possible. Pour obtenir de faibles volumes effectifs, nous devons utiliser une couche de ZnSe la moins épaisse possible. Nous utilisons donc une couche de ZnSe d'épaisseur optique $\lambda/2$ pour réaliser la cavité planaire. Le fait d'utiliser une couche de ZnSe de faible épaisseur nous permet aussi d'éviter la relaxation de la contrainte de ZnSe sur GaAs pendant la croissance par formation de dislocations. Lors de la réalisation de la cavité planaire, nous devons alors faire attention à placer les boîtes quantiques au niveau d'un ventre du champ électrique. En utilisant une cavité ZnSe d'épaisseur optique $\lambda/2$, il faut faire croître les miroirs de Bragg en commençant par une couche de TiO_2 pour que les boîtes quantiques soient situées au niveau d'un ventre du champ électrique. A partir d'un formalisme de matrices de transfert bien décrit dans les références [209, 210], nous avons calculé l'évolution du champ électrique suivant l'axe de croissance dans la cavité planaire, avant la gravure des piliers (cf. figure 4.3). Nous voyons que le plan de boîtes quantiques est effectivement situé au niveau d'un ventre de champ électrique. Le nombre de paires TiO_2/SiO_2 utilisées pour l'élaboration des miroirs de Bragg a été choisi pour maximiser à la fois le facteur de qualité théorique de la cavité planaire (≈ 850), et le taux d'extraction des photons côté air. Nous verrons que les facteurs de qualité dans nos structures piliers

réelles sont inférieurs, du fait de rugosités d'interfaces.

L'évolution de l'amplitude du champ électrique suivant l'axe de croissance nous permet aussi de calculer la longueur effective du volume de la cavité dans cette direction, définie par :

$$L_{eff} = \frac{\int n^2(z) |\vec{E}(z)|^2 dz}{n^2 |\vec{E}_{max}|^2} \quad (4.12)$$

Nous trouvons par ce calcul, pour notre cavité planaire, une longueur effective $L_{eff} = 0.9 \frac{\lambda}{n}$. Cette longueur effective nous permettra de calculer le volume effectif des modes confinés.

4.2.2 Modes confinés des micropiliers

Nous allons présenter dans ce paragraphe le calcul du champ électrique des modes confinés dans un micropilier de section circulaire. L'étude systématique des modes de ces cavités a été initiée par Gérard et al. [12] et Reithmaier et al. [212].

Pour un micropilier, le confinement latéral est procuré par la différence d'indice entre le ZnSe et l'air. De même que dans une cavité planaire les modes sont construits par une superposition d'ondes planes, dans le cas d'un micropilier, les modes confinés sont construits à partir des modes guidés pouvant se propager dans une fibre optique de section circulaire. Nous allons utiliser la méthode développée par Gérard et al. [12]. Nous calculons d'abord le champ électrique des modes guidés dans un guide d'onde de section circulaire. Nous verrons en particulier que le confinement latéral a pour effet de changer l'indice effectif de la couche, qui varie en fonction du mode guidé. Les modes confinés dans un micropilier sont obtenus grâce au confinement supplémentaire suivant l'axe de croissance procuré par les miroirs de Bragg.

Calcul du champ électromagnétique dans un guide d'onde circulaire infini

Nous allons donc nous intéresser à la propagation de la lumière dans un guide d'onde cylindrique de rayon a , dont le coeur est, dans notre cas, constitué de ZnSe d'indice n_1 et la gaine d'air d'indice n_2 . Nous allons juste résumer les grandes lignes de l'approche proposée par Yariv [213]. Le problème consiste à chercher les profils de champ pouvant se propager suivant l'axe z du guide ainsi que la vitesse de propagation.

Nous utilisons les coordonnées cylindriques (r, Φ, z) , z étant l'axe du guide d'onde. La forme général du champ électromagnétique (EM) dans le cas d'une propagation suivant z à la fréquence ω est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E}(\vec{r}, t) \\ \vec{H}(\vec{r}, t) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \vec{E}(r, \Phi) \\ \vec{H}(r, \Phi) \end{array} \right\} e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (4.13)$$

β est la constante de propagation du mode suivant z , donnant la vitesse de propagation. On peut alors définir l'indice effectif n_{eff} du mode par $n_{eff} = \frac{\beta c}{\omega}$. L'équation d'onde des composantes du champ suivant l'axe du guide s'écrit :

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega^2 n^2(r)}{c^2} \right) \left\{ \begin{array}{l} E_z(r, \Phi) \\ H_z(r, \Phi) \end{array} \right\} = 0 \quad (4.14)$$

où ∇^2 est l'opérateur Laplacien, qui s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.15)$$

L'équation d'onde développée en coordonnées circulaires est séparable en r et Φ et la solution générale est de la forme :

$$\begin{cases} E_z(r, \Phi) \\ H_z(r, \Phi) \end{cases} = \Psi(r) e^{\pm i l \Phi} \quad (4.16)$$

où l est un entier positif. Pour un même profil de champ, il y a donc deux dépendances angulaires possibles : circulaire droite et gauche. Les modes que nous allons trouver seront donc deux fois dégénérés pour $l \neq 0$. Dans la suite des calculs, nous choisissons la dépendance en $e^{i l \Phi}$ tout en gardant à l'esprit l'existence de l'autre solution. L'équation 4.14 nous permet de calculer les composantes E_z et H_z . Les équations de Maxwell permettent d'en déduire les composantes radiales et azimutales. Les relations suivantes donnent les profils du champ en fonctions de 5 paramètres A , B , C , D et β . Les conditions aux limites en $r = a$ nous permettront de relier ces paramètres et de déterminer les valeurs discrètes de β correspondant à la vitesse de propagation et donc aussi à l'indice effectif d'un mode guidé.

Profil du champ dans le guide ($r < a$) :

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{-i\beta}{h^2} (AhJ'_l(hr) + \frac{i\omega\mu_0 l}{\beta r} B J_l(hr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ E_\Phi &= \frac{-i\beta}{h^2} (\frac{i l}{r} A J_l(hr) - \frac{\omega\mu_0}{\beta} B h J'_l(hr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ E_z &= A J_l(hr) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ H_r &= \frac{-i\beta}{h^2} (BhJ'_l(hr) - \frac{i\omega\epsilon_0 n_1^2 l}{\beta r} A J_l(hr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ H_\Phi &= \frac{-i\beta}{h^2} (\frac{i l}{r} B J_l(hr) - \frac{\omega\epsilon_0 n_1^2}{\beta} A h J'_l(hr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ H_z &= B J_l(hr) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Profil du champ dans l'air ($r > a$) :

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{i\beta}{q^2} (CqK'_l(qr) + \frac{i\omega\mu_0 l}{\beta r} D K_l(qr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ E_\Phi &= \frac{i\beta}{q^2} (\frac{i l}{r} C K_l(qr) - \frac{\omega\mu_0}{\beta} D q K'_l(qr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ E_z &= C K_l(qr) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ H_r &= \frac{i\beta}{q^2} (DqK'_l(qr) - \frac{i\omega\epsilon_0 n_2^2 l}{\beta r} C K_l(qr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ H_\Phi &= \frac{i\beta}{q^2} (\frac{i l}{r} D K_l(qr) + \frac{\omega\epsilon_0 n_2^2}{\beta} C q K'_l(qr)) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \\ H_z &= D K_l(qr) e^{i(\omega t + l\Phi - \beta z)} \end{aligned} \quad (4.18)$$

avec $h^2 = n_1^2 k_0^2 - \beta^2$, $q^2 = -n_2^2 k_0^2 + \beta^2$, où $k_0 = \frac{\omega}{c}$. Les conditions $h^2 > 0$ et $q^2 > 0$ donnent :

$$n_1 k_0 > \beta > n_2 k_0 \quad (4.19)$$

J_l sont les fonctions de Bessel et K_l sont les fonctions de Bessel modifiées de deuxième espèce. Dans les équations 4.17 et 4.18, $J'_l(hr) = \frac{dJ_l(hr)}{d(hr)}$ et $K'_l(qr) = \frac{dK_l(qr)}{d(qr)}$. Pour les calculs, il est alors commode d'utiliser les relations suivantes :

$$\begin{aligned} J'_n(x) &= \frac{1}{2} [J_{n-1}(x) - J_{n+1}(x)] \\ J_{-n}(x) &= (-1)^n J_n(x) \\ K'_n(x) &= -\frac{1}{2} [K_{n-1}(x) + K_{n+1}(x)] \\ K_{-n}(x) &= K_n(x) \end{aligned} \quad (4.20)$$

les champs doivent satisfaire les conditions aux limites, les composantes E_z , E_Φ , H_z et H_Φ étant continues en $r = a$.

Ces conditions aux limites donnent le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} & AJ_l(ha) - CK_l(qa) = 0 \\ A \left[\frac{il}{h^2 a} J_l(ha) \right] + B \left[-\frac{\omega\mu_0}{h\beta} J_l'(ha) \right] + C \left[\frac{il}{q^2 a} K_l(qa) \right] + D \left[-\frac{\omega\mu_0}{q\beta} K_l'(qa) \right] &= 0 \\ & BJ_l(ha) - DK_l(qa) = 0 \\ A \left[\frac{\omega n_1 \epsilon_0}{h\beta} J_l'(ha) \right] + B \left[\frac{il}{h^2 a} J_l(ha) \right] + C \left[\frac{\omega n_2 \epsilon_0}{q\beta} K_l'(qa) \right] + D \left[\frac{il}{q^2 a} K_l(qa) \right] &= 0 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Pour obtenir les solutions non triviales de ce système d'équations, nous écrivons que le déterminant de leur coefficients s'annule. Nous obtenons alors l'équation suivante :

$$\left(\frac{J_l'(ha)}{haJ_l(ha)} + \frac{K_l'(qa)}{qaK_l(qa)} \right) \left(\frac{n_1^2 J_l'(ha)}{haJ_l(ha)} + \frac{n_2^2 K_l'(qa)}{qaK_l(qa)} \right) = l^2 \left[\left(\frac{1}{qa} \right)^2 + \left(\frac{1}{ha} \right)^2 \right]^2 \left(\frac{\beta}{k_0} \right)^2 \quad (4.22)$$

Cette équation donne les constantes de propagation β permises et donc les indices effectifs n_{eff} du guide pour chaque l . Pour un l donné et une pulsation ω , seulement un nombre fini de valeurs propres β peuvent vérifier 4.19 et 4.22. Ces solutions sont indexées par un nombre entier n , valant 1 pour la solution de ha le plus faible, puis gagnant une unité pour chaque solution quand ha augmente. Une fois les valeurs propres trouvées, nous utilisons les équations 4.21 pour trouver les rapports B/A , C/A et D/A , qui sont donnés par :

$$\alpha = \frac{B}{A} = \frac{D}{C} = \frac{i\beta l}{\omega\mu_0} \left(\frac{1}{q^2 a^2} + \frac{1}{h^2 a^2} \right) \left(\frac{J_l'(ha)}{haJ_l(ha)} + \frac{K_l'(qa)}{qaK_l(qa)} \right) \quad (4.23)$$

L'équation 4.22 est quadratique en $\frac{J_l'(ha)}{haJ_l(ha)}$. La résolution de cette équation donne deux solutions correspondant à deux familles de modes :

Modes HE, dont β vérifie l'équation :

$$\frac{J_{l-1}(ha)}{haJ_l(ha)} = -\frac{n_1^2 + n_2^2}{2n_1^2} \frac{K_l'(qa)}{qaK_l(qa)} + \left(\frac{l}{h^2 a^2} - R \right) \quad (4.24)$$

Modes EH, dont β vérifie l'équation :

$$\frac{J_{l+1}(ha)}{haJ_l(ha)} = \frac{n_1^2 + n_2^2}{2n_1^2} \frac{K_l'(qa)}{qaK_l(qa)} + \left(\frac{l}{h^2 a^2} - R \right) \quad (4.25)$$

$$\text{où } R = \left(\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2} \right)^2 \left(\frac{K_l'(qa)}{qaK_l(qa)} \right)^2 + \frac{l^2}{n_1^2} \left(\frac{\beta}{k_0} \right)^2 \left(\frac{1}{q^2 a^2} + \frac{1}{h^2 a^2} \right)^2 \right)^{1/2}$$

Pour chaque famille de modes, nous trouvons des valeurs propres β_m , $m = 1, 2, 3, \dots$. Les modes sont alors notés HE_{lm} ou EH_{lm} .

Cas particulier $l = 0$:

pour $l = 0$, l'équation 4.24 devient pour les modes HE_{0m} :

$$\frac{J_1(ha)}{haJ_0(ha)} = -\frac{K_1(qa)}{qaK_0(qa)} \quad (4.26)$$

Les équation 4.21 donnent $A = C = 0$ et $D = \frac{J_0(ha)}{K_0(qa)} B$. La solution des équations 4.17 et 4.18 montre que les seules composantes non nulles du champs sont H_r , H_z et E_Φ . Ces solutions sont donc transverses électriques.

L'équation 4.25 devient pour les modes EH_{0m} :

$$\frac{J_1(ha)}{haJ_0(ha)} = -\frac{n_2^2 K_1(qa)}{qa n_1^2 K_0(qa)} \quad (4.27)$$

Les équation 4.21 donnent $B = D = 0$ et $C = \frac{J_0(ha)}{K_0(qa)}A$. La solution des équations 4.17 et 4.18 montre que les seules composantes non nulles du champs sont E_r , E_z et H_ϕ . Ces solutions sont donc transverses magnétiques.

Si $l \neq 0$, les modes sont hybrides, car ni E_z , ni H_z ne sont nuls. Cependant, les modes HE sont plutôt de type transverse électrique car la composante H_z est beaucoup plus importante que la composante E_z et les modes EH sont plutôt de type transverse magnétique, la composante E_z étant beaucoup plus importante que la composante H_z . Plus précisément, pour $n_1 \gg n_2$, $\frac{E_z}{H_z} \rightarrow 0$ pour les modes HE et $\frac{E_z}{H_z} \rightarrow \infty$ pour les modes EH.

Il existe au moins toujours une valeur propre de β pour $l = 1$ correspondant au mode HE_{11} . Ce mode est celui d'indice effectif le plus élevé, donc le plus confiné dans le guide d'onde. Pour nos structures, nous verrons qu'il faudra faire intervenir des modes moins confinés, d'indices effectifs plus faibles, que nous appellerons modes excités.

Passage aux modes confinés dans des micropiliers.

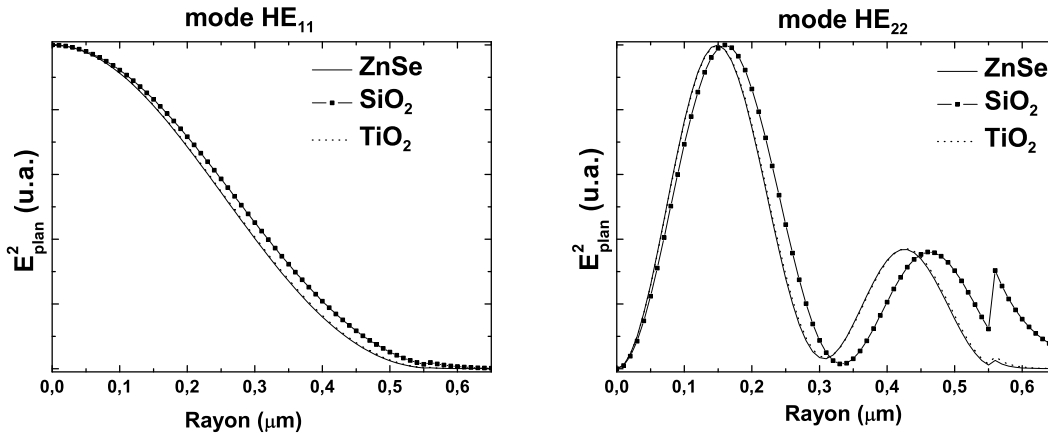


FIG. 4.4 – Profils radiaux de l'intensité du champ électrique dans le plan du mode fondamental HE_{11} et du mode excité HE_{22} , dans des guides d'onde de $1.1\mu\text{m}$ de diamètre en ZnSe , SiO_2 et TiO_2 .

Dans un micropilier, l'introduction dans le guide de miroirs espacés d'une distance L permet de confiner également les modes suivant l'axe du guide. Dans notre cas, nous utilisons des miroirs de Bragg. Le mode confiné est construit par une superposition de modes guidés. Dans le cas d'un pilier de grand diamètre devant la longueur d'onde, nous sommes dans un cas similaire au cas de la cavité planaire. Le profil radial du champ électrique d'un mode guidé est le même dans tous les matériaux du pilier. A chaque interface, le mode guidé considéré se couple alors uniquement au même mode guidé dans l'autre matériau. Nous pouvons résonner alors avec un seul mode guidé et calculer le profil du champ électrique suivant z avec le formalisme des matrices de transfert utilisé pour les cavités planaires, en remplaçant l'indice de chaque couche par l'indice effectif du mode guidé considéré.

Pour des diamètres de piliers du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, pour traiter le problème de manière rigoureuse, il faudrait projeter chaque mode sur tous les autres modes à chaque interface. Une méthode type matrice de transfert pourrait être appliquée en calculant le couplage de chaque mode à tous les autres modes de même symétrie à chaque interface, mais nécessiterait un traitement numérique assez lourd [214]. Dans nos structures, nous nous intéressons à la composante du champ électrique dans le plan xy car le dipôle des boîtes quantiques est aléatoirement orienté dans ce plan et c'est cette grandeur qui intervient pour calculer les facteurs de Purcell effectifs. La figure 4.4 présente le profil radial du carré du champ électrique dans le plan xy , pour les modes HE_{11} et HE_{22} de guides de $ZnSe$, SiO_2 et TiO_2 de $1.1\mu m$ de diamètre, pour une longueur d'onde $\lambda = 500nm$. Ces valeurs de diamètre et de longueur d'onde sont choisies car dans la suite nous allons étudier un micropilier de $1.1\mu m$ de diamètre et nos boîtes quantiques en résonance avec les modes de ce micropilier émettent à des longueurs d'onde voisines de 500 nm. HE_{22} est un mode excité de faible indice effectif. Nous voyons que pour le mode fondamental, les profils sont pratiquement les mêmes, ce qui est moins vrai pour le mode excité HE_{22} . Alors que le recouvrement entre les modes HE_{11} dans les différentes couches est quasiment de 1, il n'est que de 0.91 entre le mode HE_{22} dans $ZnSe$ et le mode HE_{22} dans SiO_2 . Pour simplifier nos calculs, nous supposons cependant qu'à chaque interface, le champ électrique dans le plans xy d'un mode guidé se couple uniquement au même mode guidé dans l'autre matériau. Notre modèle n'est donc pas tout à fait exact dans le cas où nous étudions la propagation d'un mode excité de faible indice effectif et, en toute rigueur, il faudrait calculer le couplage aux autres modes. Pour un mode donné, une projection sur plusieurs modes à chaque interface peut avoir une influence sur le facteur de qualité Q du mode, sa longueur d'onde de résonance λ_c et sur son volume effectif V_{eff} . Essayons d'estimer l'importance du couplage entre plusieurs modes aux interfaces dans nos structures sur ces différents paramètres. Le volume effectif ne sera pas beaucoup affecté, car le mode se couple majoritairement au même mode dans la couche suivante au niveau d'une interface. Dans notre cas, la longueur d'onde de résonance ne sera pas non plus beaucoup affectée, car la couche de $ZnSe$ est située entre deux couches de TiO_2 , qui a un indice optique très proche de $ZnSe$. Nous avons donc un couplage mode à mode quasi parfait entre $ZnSe$ et TiO_2 et l'épaisseur optique de la cavité ne sera donc pas beaucoup affectée par des couplages à d'autres modes. Le facteur de qualité sera dégradé si nous avons du couplage à plusieurs modes. Effectivement, la partie du champ électrique se couplant à d'autres modes ne vérifiera plus la condition de résonance de la cavité et le couplage à d'autres modes représente donc une perte pour le mode confiné considéré. Cependant, dans la mesure où nos cavités, du fait de rugosités d'interfaces n'ont pas un facteur de qualité très élevé, nos modes ne sont pas aussi bien définis que ce que prédit la théorie du guide d'onde et les pertes dues au couplage entre plusieurs modes ne sont pas significatives.

Pour un mode donné, nous considérerons que la répartition radiale du mode est donnée par celle que nous calculons dans un guide de $ZnSe$. Nous utilisons cette répartition radiale pour calculer la surface effective du mode :

$$S_{eff} = \frac{\int \int n^2(r) E^2(r) dr}{n^2 E_{max}^2} \quad (4.28)$$

Le confinement latéral change aussi la fréquence de résonance de la cavité par rapport à la cavité planaire. Pour trouver la fréquence de résonance d'un mode, on la calcule en remplaçant l'indice de chaque couche par son indice effectif. Du fait de la variation des indices effectifs de chaque couche, la condition de Bragg dans les miroirs n'est plus tout à

fait vérifiée : l'épaisseur optique de chaque couche dans les miroirs n'est plus exactement égale à $\lambda/4$ (où λ est la longueur d'onde du mode confiné). Nous avons vérifié que les écarts à la condition de Bragg n'induisent quasiment aucune dégradation du facteur de qualité théorique dans nos structures. Nous vérifions aussi *a posteriori* que dans le micropilier, la longueur d'onde effective L_{eff} du champ suivant z est identique à celle trouvée pour la microcavité planaire (cf. paragraphe 4.2.1) et nous calculons le volume effectif du mode confiné dans le micropilier :

$$V_{eff} = S_{eff} * L_{eff} \quad (4.29)$$

Le fait d'utiliser des miroirs de Bragg SiO_2/TiO_2 avec de grandes différences d'indice, ainsi qu'une cavité ZnSe $\lambda/2$, nous permet d'avoir des longueurs effectives L_{eff} et de volumes effectifs V_{eff} relativement faibles. Ceci nous permettra d'obtenir des facteurs de Purcell mesurables, malgré des facteurs de qualité médiocres (cf. paragraphe 4.3.1).

4.3 Etude d'un pilier de 1.1 μm de diamètre

Nous allons présenter l'étude optique d'un micropilier de 1.1 μm de diamètre, élaboré avec la méthode décrite au paragraphe 4.2.1. Dans un premier temps, nous présentons des spectres de photoluminescence obtenus à 100K et à forte densité d'excitation, nous permettant d'identifier les modes optiques dans la structure. Ensuite, nous présenterons des résultats de photoluminescence résolues en temps sur boîtes uniques démontrant l'existence de l'effet Purcell dans ce pilier de 1.1 μm . Enfin, des calculs d'effet Purcell pour les modes dans lesquels l'effet Purcell est observé nous permettront de comprendre qualitativement l'évolution des temps de vie mesurés pour des boîtes quantiques uniques.

4.3.1 Identification des modes

La figure 4.5 présente le spectre de photoluminescence obtenu à 100 K, à forte densité d'excitation ($\approx 1000W/cm^2$) d'un micropilier de 1.1 μm de diamètre. Ce micropilier a été obtenu à partir d'un échantillon de boîtes quantiques ayant été élaborées par utilisation de sélénium amorphe. Pour de telles conditions d'excitation, l'émission des boîtes quantiques uniques est élargie par la température et le spectre contient aussi l'émission des multiexcitons qui sont générés dans les boîtes quantiques du fait de la forte densité d'excitation utilisée. Ainsi, l'émission de la distribution de boîtes quantiques est une bande large et les structures que nous voyons dans le spectre sont dues au filtrage de cette bande large d'émission par les différents modes de cavité. Nous avons choisi l'épaisseur optique de la cavité de ZnSe pour que les modes soient en résonance avec les boîtes du flanc haute énergie de la distribution. Nous pouvons ainsi observer l'émission de peu de boîtes quantiques à faible densité d'excitation.

Remarque : Du fait que l'indice de réfraction de ZnSe augmente légèrement avec la température, à 100K, les modes sont observés à plus basse énergie qu'à 4K. Le spectre présenté sur la figure 4.5 a été décalé vers les hautes énergies de 17 meV, pour qu'il soit directement comparable aux spectres obtenus à 4 K et sous faible densité d'excitation, présentés dans le paragraphe suivant.

Nous avons superposé au spectre de la figure 4.5 une courbe que nous avons calculée pour identifier les modes de la structure. Pour obtenir cette courbe, nous avons calculé la position en énergie des modes excités par rapport au mode fondamental et nous avons représenté la densité d'état de chaque mode par une lorentzienne de 9 meV de large (cf.

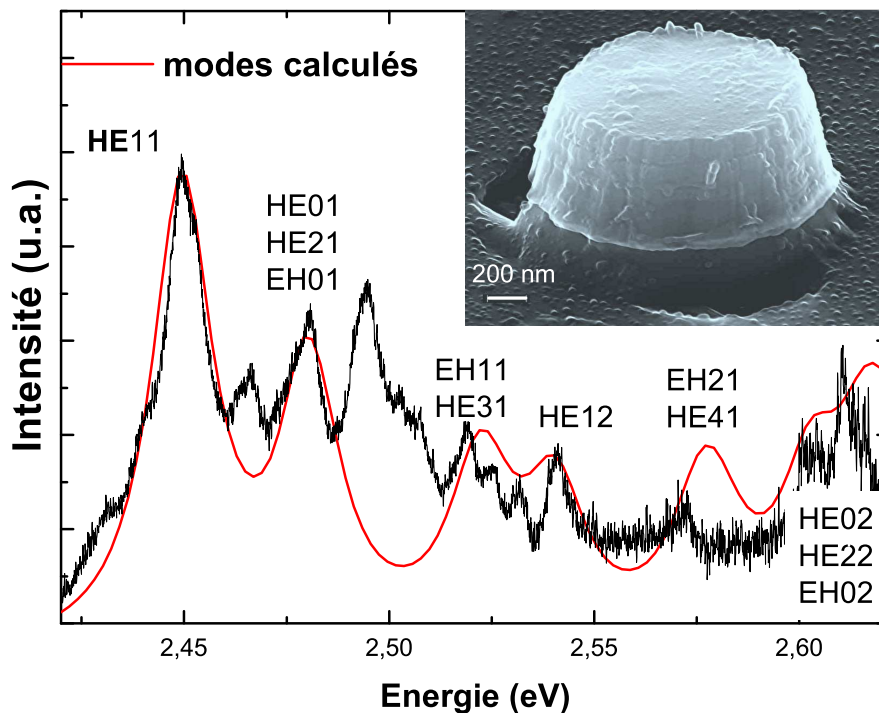


FIG. 4.5 – Spectre de photoluminescence obtenu à 100K sous forte densité d’excitation ($\approx 1000\text{W}/\text{cm}^2$), d’un micropilier de $1.1\ \mu\text{m}$ de diamètre. L’émission large des boîtes quantiques dans ces conditions d’excitation est filtrée par les modes de cavité. Nous avons superposé au spectre, une courbe rendant compte de la position calculée des modes pour un micropilier de $1.1\ \mu\text{m}$ de diamètre et en prenant une largeur de 9 meV pour tous les modes. Pour cette courbe, les intensités relatives des modes ont été ajustées. L’insert montre la photo obtenue en microscopie électronique à balayage d’un micropilier de $1.1\ \mu\text{m}$ de diamètre.

équation 4.1 du paragraphe 4.1.2). Il n’est cependant pas possible de calculer l’intensité à attribuer à chaque mode. Effectivement, l’intensité mesurée pour chaque mode va dépendre de la directionalité de l’émission, qui varie en fonction du mode considéré et de la densité de boîtes avec lesquelles le mode est en résonance. Nous avons donc ajusté les intensités relatives des lorentziennes correspondant aux différents modes. Nous voyons que cette approche nous permet d’identifier la plupart des modes de la structure. La largeur de 9 meV correspond pour le mode fondamental à un facteur de qualité $Q = \frac{E}{\Delta E} = 270$. Cette valeur de facteur de qualité correspond à l’ordre de grandeur que nous mesurons sur une cavité planaire. Ainsi, la dégradation du facteur de qualité dans nos structures par rapport à la valeur théorique de l’ordre de 850 que nous calculons pour une cavité planaire est due à des rugosités d’interfaces entre couches et non à des mélanges entre modes dus au confinement latéral quand nous gravons les piliers. Les rugosités se situent certainement à l’interface entre la couche ZnSe et le deuxième miroir. Effectivement, la solution utilisée pour retirer le substrat GaAs n’a pas une sélectivité suffisante pour obtenir une surface parfaitement plane après le retrait du substrat. Nous verrons au paragraphe 4.4 comment nous pensons pouvoir améliorer ce point. Cependant, le calcul du volume effectif du mode fondamental donne un facteur de Purcell $F_{pH_{11}} = 1.4$ pour ce mode. Cette valeur n’est pas négligeable, malgré la faible valeur

de Q , grâce à la courte longueur effective L_{eff} le long de l'axe z , que nous obtenons grâce à l'utilisation de miroirs de Bragg SiO_2/TiO_2 .

Nous voyons aussi que nous n'avons pas pu identifier tous les modes observés dans le spectre. Ceci peut être dû au fait que nos piliers ne sont pas parfaitement cylindriques, comme le montre la photo de microscopie électronique à balayage présentée dans la figure 4.5. Ainsi, nous voyons apparaître des modes dont l'existence n'est pas prévue par notre modèle. Pour les études de photoluminescence résolue en temps sur des raies uniques présentées dans le paragraphe suivant, nous avons pris soin de nous placer dans des régions spectrales dans lesquelles les modes ont pu être identifiés. Par ailleurs, la largeur des modes étant d'environ 9 meV pour tous les modes mesurés, nous voyons que tous les modes ont à peu près le même facteur de qualité $Q = 270$.

4.3.2 Observation de l'effet Purcell

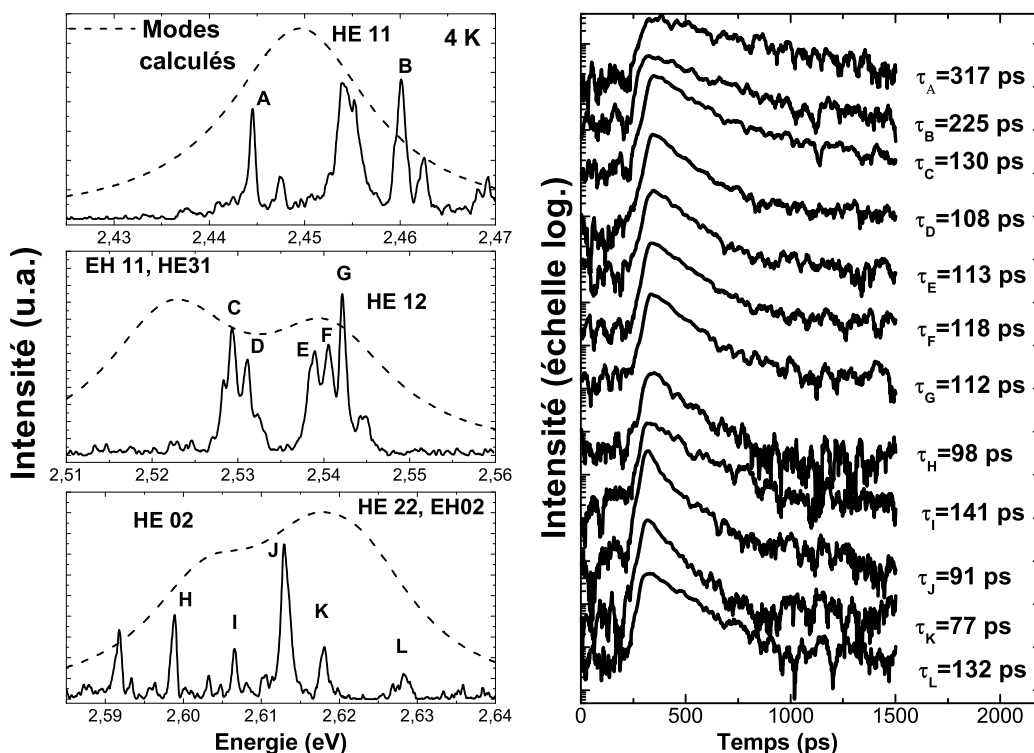


FIG. 4.6 – La colonne de gauche présente les spectre de photoluminescence de boîtes quantiques isolées à 4K dans un régime de très faible excitation ($\approx 1W/cm^2$) pour trois fenêtres spectrales. Les courbes en pointillé représentent la position calculée des modes. La colonne de droite présente les mesures de temps de déclin sur les boîtes annotées.

La figure 4.6 présente la mesure de temps de déclin sur 12 boîtes quantiques placées dans le même micropilier de $1.1 \mu m$ de diamètre. Pour ces mesures, nous avons utilisé un laser titane saphir doublé à 400 nm et une très faible puissance d'excitation ($\approx 1W/cm^2$). Un objectif de microscope permet de focaliser le faisceau laser sur le pilier étudié et de collecter la luminescence. Pour cette expérience, l'excitation laser est amenée par un miroir dichroïque qui ne réfléchit pas la luminescence et permet de la collecter totalement. L'expérience aurait

pu être menée avec une lame séparatrice mais dans ce cas nous aurions perdu 50% de la luminescence. Nous nous sommes intéressés à l'émission de boîtes uniques de 2.445 eV à 2.627 eV. Des variations de temps de déclin de 75 ps à 307 ps ont été mesurées pour ces boîtes quantiques.

Plus précisément, nous nous sommes intéressés à trois régions spectrales dans lesquelles les modes confinés ont été identifiés. La première fenêtre spectrale correspond à l'émission dans le mode fondamental HE_{11} et nous permet d'observer l'émission de boîtes quantiques entre 2.425 eV et 2.47 eV. Dans cette région, nous voyons une variation de temps de déclin entre 307 ps et 220 ps. La deuxième fenêtre spectrale, entre 2.51 et 2.56 eV correspond à l'émission dans les modes EH_{11} , HE_{31} et HE_{12} , qui se recouvrent du fait de leur largeur et du fait qu'ils sont proches en énergie. Dans cette région spectrale, le temps de déclin varie de 140 à 100 ps. Dans la dernière fenêtre spectrale, entre 2.585 eV et 2.64 eV, les boîtes quantiques émettent dans les modes HE_{02} , HE_{22} et EH_{02} et les temps de déclin varient de 140 à 75 ps.

Les boîtes quantiques que nous observons font partie de la distribution de boîtes formée par utilisation de sélénium amorphe émettant à haute énergie. Nous avons vu au paragraphe 3.1.2 du chapitre 3, que ces boîtes quantiques ont un temps de vie hors cavité de 250 ps. Il est pertinent de prendre ce temps moyen global comme temps de référence, car les expériences de microphotoluminescence résolue en temps sur boîtes uniques présentées au paragraphe 3.2.5 du chapitre 3 nous montrent que le temps de vie radiatif varie peu de boîte quantique à boîte quantique. Donc, si nous comparons les temps de déclin mesurés sur les boîtes placées en micropiliers au temps de déclin de la distribution de boîtes haute énergie, nous observons un raccourcissement du temps de vie pour la plupart des boîtes placées en micropilier, jusqu'à un facteur 3.3. Ce raccourcissement du temps de vie est attribué à l'effet Purcell. Dans le paragraphe suivant, nous allons faire des calculs de facteurs de Purcell pour les différents modes couplés aux boîtes quantiques, afin de comprendre un peu plus quantitativement les variations de temps de vie observées.

4.3.3 Discussion

Pour chacune des boîtes de la figure 4.6, nous pouvons mesurer expérimentalement un facteur d'exaltation de l'émission spontanée, donné par (cf. équation 4.9) :

$$F_{exp} = \frac{\tau_{free}}{\tau_{cav}} \quad (4.30)$$

où τ_{free} est le temps de déclin dans l'espace libre et τ_{cav} est le temps de déclin dans la cavité. Le tableau 4.1 donne les valeurs de facteur d'exaltation de l'émission spontanée mesurées sur les différentes raies de la figure 4.6 et rappelle avec quels modes ces raies d'émission sont couplées.

Nous avons pris $\tau_{free}=250$ ps car les énergies d'émission de ces boîtes correspondent à la distribution haute énergie de boîtes formées par utilisation de sélénium amorphe. Pour la boîte A, nous mesurons cependant un temps de déclin de 317 ps. C'est pourquoi nous obtenons un facteur d'exaltation de l'émission spontanée inférieur à 1. Ceci pourrait être dû au fait que cette boîte appartient à la distribution de boîtes basse énergie, qui ont un temps de vie hors cavité de l'ordre de 300 ps (cf.paragraphe 3.1.2). Pour toutes les autres boîtes, nous mesurons des facteurs d'exaltation de l'émission spontanée supérieurs à 1 et nous remarquons que les boîtes couplées aux modes HE_{02} , HE_{22} et EH_{02} sont celles pour lesquelles les facteurs d'exaltation spontanée mesurés sont les plus élevés.

raie	F_{exp}	modes
A	0.8	HE ₁₁
B	1.1	HE ₁₁
C	1.9	EH ₁₁ , HE ₃₁ et HE ₁₂
D	2,3	EH ₁₁ , HE ₃₁ et HE ₁₂
E	2,2	EH ₁₁ , HE ₃₁ et HE ₁₂
F	2,1	EH ₁₁ , HE ₃₁ et HE ₁₂
G	2,2	EH ₁₁ , HE ₃₁ et HE ₁₂
H	2,6	HE ₀₂ , HE ₂₂ et EH ₀₂
I	1.8	HE ₀₂ , HE ₂₂ et EH ₀₂
J	2.75	HE ₀₂ , HE ₂₂ et EH ₀₂
K	3.3	HE ₀₂ , HE ₂₂ et EH ₀₂
L	1.9	HE ₀₂ , HE ₂₂ et EH ₀₂

TAB. 4.1 – Facteurs d’exaltation de l’émission spontanée, F_{exp} , mesurés expérimentalement pour les différentes raies de la figure 4.6. La colonne de gauche rappelle à quels modes ces raies d’émission sont couplées.

Pour expliquer les facteurs d’exaltation de l’émission spontanée mesurés, nous allons calculer les facteurs d’exaltation de l’émission spontanée théoriques maximum que nous pouvons obtenir pour les séries de modes intervenant dans l’émission des boîtes de la figure 4.6 et les comparer aux facteurs d’exaltation mesurés expérimentalement.

Nous avons calculé l’énergie centrale E_c , la surface effective S_{eff} et le facteur de Purcell pour les modes intervenant dans l’émission des boîtes quantiques étudiées. Les valeurs calculées sont résumées dans le tableau 4.2. Nous voyons que les surfaces effectives varient de $8.75 \frac{\lambda^2}{n^2}$ à $20 \frac{\lambda^2}{n^2}$. En utilisant la valeur déterminée expérimentalement au paragraphe 4.3.1 de facteur de qualité ($Q = 270$ pour tous les modes), ces valeurs de surfaces effectives donnent des variations de facteurs de Purcell entre 1.1 et 2.6, suivant le mode considéré.

mode	E_c (eV)	S_{eff}	F_p
HE ₁₁	2,4495	$16.5 \lambda^2/n^2$	1.4
EH ₁₁	2,52155	$20 \lambda^2/n^2$	1.1
HE ₃₁	2,52406	$15.5 \lambda^2/n^2$	1.5
HE ₁₂	2,54048	$13 \lambda^2/n^2$	1.75
HE ₀₂	2,60282	$9.4 \lambda^2/n^2$	2.4
HE ₂₂	2,61579	$9.4 \lambda^2/n^2$	2.4
EH ₀₂	2,62282	$8.75 \lambda^2/n^2$	2.6

TAB. 4.2 – Surfaces effectives et facteurs de Purcell des modes intervenant dans l’émission des boîtes quantiques de la figure 4.6. Les facteurs de Purcell ont été calculés en prenant la valeur de facteur de qualité déterminée expérimentalement au paragraphe 4.3.1 ($Q = 270$ pour tous les modes).

Nous allons maintenant calculer le facteur d’exaltation de l’émission spontanée maximum que nous pouvons obtenir théoriquement pour une boîte quantique couplée aux diffé-

rentes séries de modes. Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.1.2, le facteur d'exaltation de l'émission spontanée est donné par $F = \gamma + F_p(\vec{r}, \omega)$, où γ correspond à l'émission dans les modes de fuite et $F_p(\vec{r}, \omega)$ est le facteur de Purcell effectif, qui dépend, pour une boîte couplée à un seul mode de cavité, de la position \vec{r} de la boîte par rapport au maximum du champ électrique et de sa pulsation d'émission ω par rapport à la pulsation centrale du mode de cavité ω_c .

De l'inhibition de l'émission spontanée a été observée dans des cavités planaires [215]. Ainsi, du fait de la cavité, le taux d'émission dans les modes de fuite peut être inhibé par rapport à l'émission dans l'espace libre et nous avons $\gamma \leq 1$, γ restant proche de 1. Nous ne pouvons pas estimer γ dans nos structures. Nous allons faire l'approximation que dans nos structures, le taux d'émission spontanée dans les modes de fuite correspond au taux d'émission dans l'espace libre hors cavité et nous prendrons donc $\gamma = 1$. Cependant, le fait de prendre $\gamma = 1$ peut conduire à une légère surestimation dans nos calculs du taux d'émission spontanée.

Cas d'une boîte quantique couplée à un seul mode

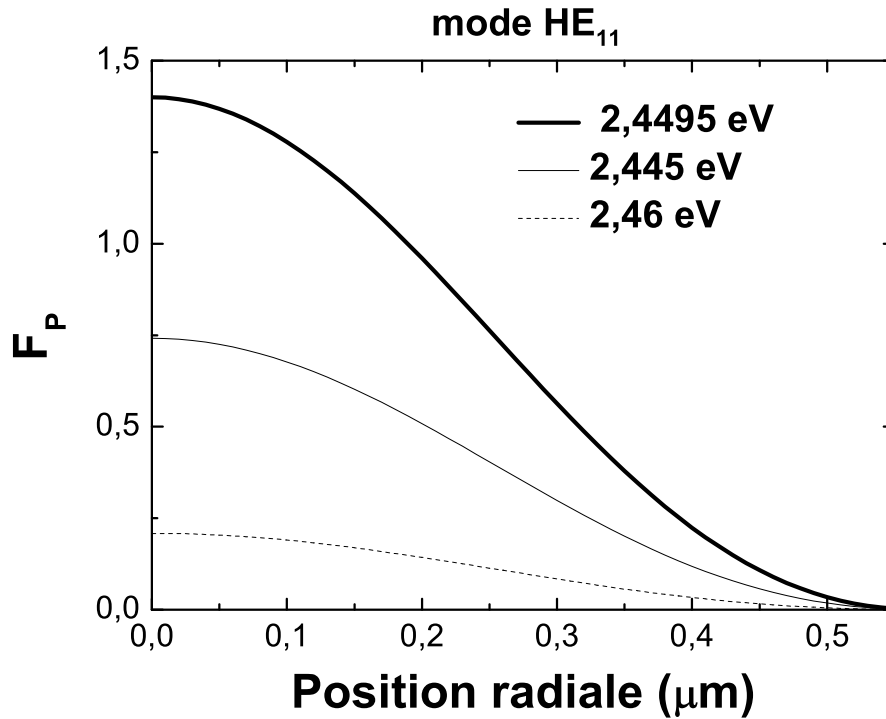


FIG. 4.7 – Facteurs de Purcell du mode HE₁₁ en fonction de la position radiale dans le pilier, pour différentes énergies d'émission.

Comme le montre la figure 4.6, les boîtes émettant dans la première fenêtre spectrale ne sont couplées qu'au mode fondamental HE₁₁. L'équation 4.7 du paragraphe 4.1.2 donne :

$$F_p(\vec{r}, \omega) = F_{pHE_{11}} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_{cHE_{11}})^2 + \Delta\omega^2} \frac{|\vec{E}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{max}|^2} \quad (4.31)$$

où $\omega_{cHE_{11}}$ est la pulsation centrale du mode HE_{11} . Le mode HE_{11} est dans notre cas centré à 2.4495 eV. Nous remarquons que le facteur $\frac{1}{2}$ que nous avons introduit dans l'équation 4.7 n'apparaît plus ici, car nous tenons compte du fait que le mode HE_{11} est deux fois dégénéré (cf. paragraphe 4.2.2). Finalement, la figure 4.7 donne la variation du facteur de Purcell en fonction de la position radiale de la boîte pour différentes énergies d'émission.

Cas d'une boîte quantique couplée à plusieurs modes optiques

Dans la fenêtre spectrale de 2.51 eV à 2.56 eV, de même que dans la fenêtre spectrale de 2.585 eV à 2.64 eV, nous ne pouvons plus considérer que les boîtes quantiques ne sont couplées qu'à un seul mode confiné, car les modes se recouvrent du fait de leur largeur. Pour calculer le facteur de Purcell intervenant dans l'exaltation de l'émission spontanée d'une boîte quantique, nous devons additionner la contribution de chaque mode en prenant en compte le désaccord spectral entre la pulsation d'émission ω et la pulsation centrale de chaque mode, ainsi que la position de la boîte quantique par rapport au maximum de l'intensité du champ électrique de chaque mode.

Nous avons alors, dans la fenêtre spectrale de 2.51 eV à 2.56 eV, dans laquelle il faut prendre en compte les contributions de EH_{11} , HE_{31} et HE_{12} :

$$F_p(\vec{r}, \omega) = F_{pEH_{11}} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_{cEH_{11}})^2 + \Delta\omega^2} \frac{|\vec{E}_{EH_{11}}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{maxEH_{11}}|^2} + F_{pHE_{31}} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_{cHE_{31}})^2 + \Delta\omega^2} \frac{|\vec{E}_{HE_{31}}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{maxHE_{31}}|^2} + F_{pHE_{12}} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_{cHE_{12}})^2 + \Delta\omega^2} \frac{|\vec{E}_{HE_{12}}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{maxHE_{12}}|^2} \quad (4.32)$$

où $\omega_{cEH_{11}}$, $\omega_{cHE_{31}}$, $\omega_{cHE_{12}}$ sont les pulsations centrales des différents modes et $|\vec{E}_{EH_{11}}|^2$, $|\vec{E}_{HE_{31}}|^2$, $|\vec{E}_{HE_{12}}|^2$ sont les intensités du champ électrique dans les différents modes.

La figure 4.8a) donne l'intensité du champ électrique en fonction de la position radiale pour les trois modes EH_{11} , HE_{31} et HE_{12} . Selon son énergie d'émission, une boîte quantique sera plus ou moins sensible à l'effet des différents modes. Ainsi, la figure 4.8b) présente le facteur de Purcell effectif calculé d'après la formule 4.32 en fonction de la position radiale des boîtes quantiques dans le micropilier, pour différentes énergies d'émission. Nous voyons que pour une énergie d'émission de 2.54 eV, le facteur de Purcell effectif est principalement dû au mode HE_{12} , l'effet Purcell étant maximum au centre du pilier. Par contre, pour une énergie d'émission de 2.525 eV, les effets des modes EH_{11} et HE_{31} sont plus importants et se cumulent. Nous obtenons pour cette énergie d'émission un effet Purcell maximum à la position où l'intensité du champ électrique des modes EH_{11} et HE_{31} est maximale. D'après nos calculs, le facteur de Purcell sera maximum pour une boîte située à un rayon de $0.35 \mu m$ et émettant à une énergie de 2.525 eV. Le facteur de Purcell maximum que nous calculons pour cette série de trois modes est alors $F_{pmaxEH_{11}, HE_{31}, HE_{12}} = 2.2$. Nous voyons que l'effet cumulé des trois modes peut donner des facteurs de Purcell plus importants que ceux des modes individuels.

Nous avons effectué le même type de calculs dans la fenêtre spectrale de 2.585 eV à 2.64 eV, où il faut prendre en compte les contributions des modes HE_{02} , HE_{22} et EH_{02} . Les modes HE_{02} et EH_{02} ne sont pas dégénérés, car $l = 0$. L'expression du facteur de Purcell effectif se met alors sous la forme :

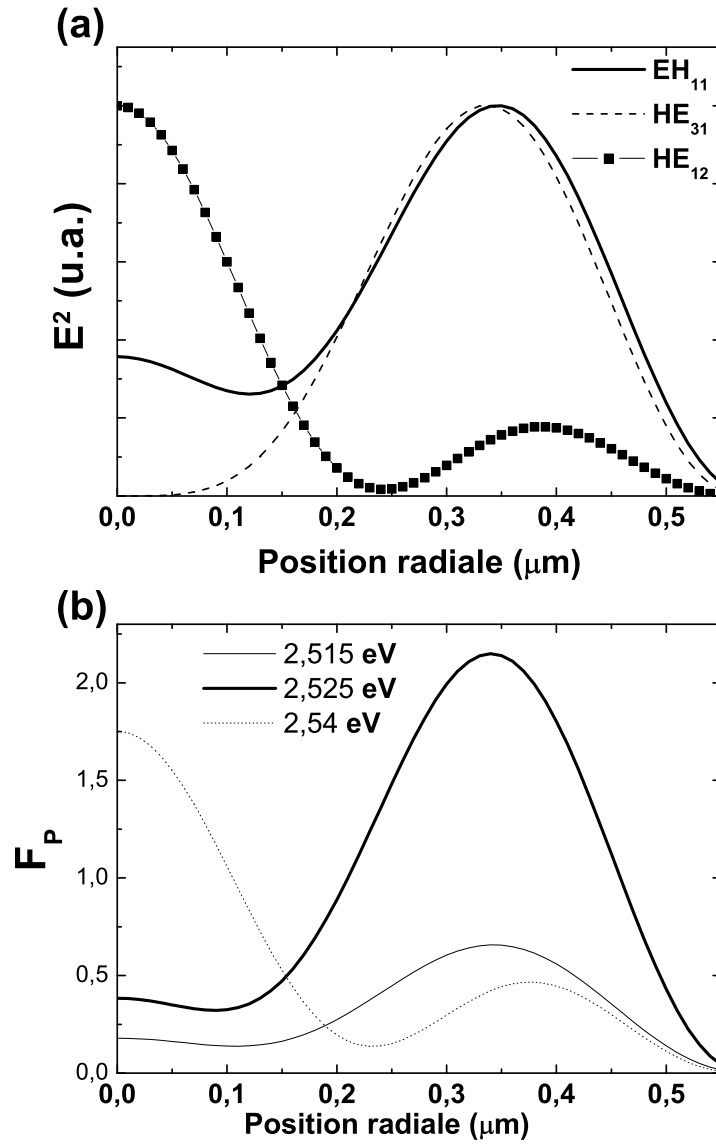


FIG. 4.8 – a) Intensité du champ électrique en fonction de la position radiale pour les modes EH_{11} , HE_{31} et HE_{12} . b) Facteurs de Purcell effectifs pour des boîtes en résonance avec les modes EH_{11} , HE_{31} et HE_{12} en fonction de la position radiale des boîtes quantiques dans le pilier, pour différentes énergies d'émission.

$$\begin{aligned}
 F_p(\vec{r}, \omega) = & \frac{1}{2} F_{pHE02} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_{cHE02})^2 + \Delta\omega^2} \frac{|\vec{E}_{HE02}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{maxHE02}|^2} \\
 & + F_{pHE22} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_{cHE22})^2 + \Delta\omega^2} \frac{|\vec{E}_{HE22}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{maxHE22}|^2} \\
 & + \frac{1}{2} F_{pEH02} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_{cEH02})^2 + \Delta\omega^2} \frac{|\vec{E}_{EH02}(\vec{r})|^2}{|\vec{E}_{maxEH02}|^2}
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

La figure 4.9 présente l'intensité du champ électrique en fonction de la position radiale pour les modes HE_{02} , HE_{22} et EH_{02} , ainsi que les facteurs de Purcell effectifs pour des

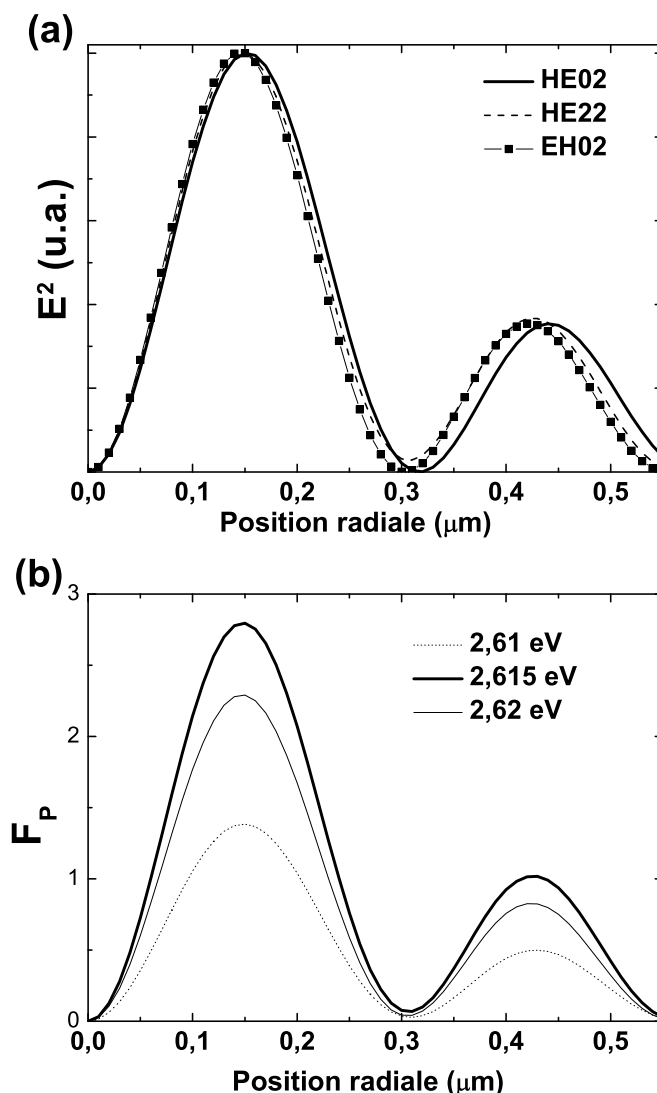


FIG. 4.9 – a) Intensité du champ électrique en fonction de la position radiale pour les modes HE_{02} , HE_{22} et EH_{02} . b) Facteurs de Purcell effectifs pour des boîtes en résonance avec les modes HE_{02} , HE_{22} et EH_{02} en fonction de la position radiale des boîtes quantiques dans le pilier, pour différentes énergies d'émission.

boîtes en résonance avec les modes HE_{02} , HE_{22} et EH_{02} en fonction de la position radiale des boîtes quantiques dans le pilier, pour différentes énergies d'émission. Nous voyons que les trois courbes d'intensité du champ électrique sont quasiment superposées. De ce fait, pour une boîte émettant à 2.615 eV et placée à un rayon de 0.15 μm , nous calculons un facteur de Purcell effectif $F_{PmaxHE_{02},HE_{22},EH_{02}} = 2.8$.

La figure 4.10 compare le taux d'émission spontanée que nous mesurons pour chaque boîte au taux d'émission spontanée maximum que nous pouvons obtenir théoriquement pour une boîte parfaitement accordée à un ensemble de modes. Nous voyons que les facteurs d'exaltation mesurés approchent dans les meilleurs cas, les facteurs d'exaltation maximaux calculés pour les différentes séries de modes, mais restent toujours inférieurs à cette limite

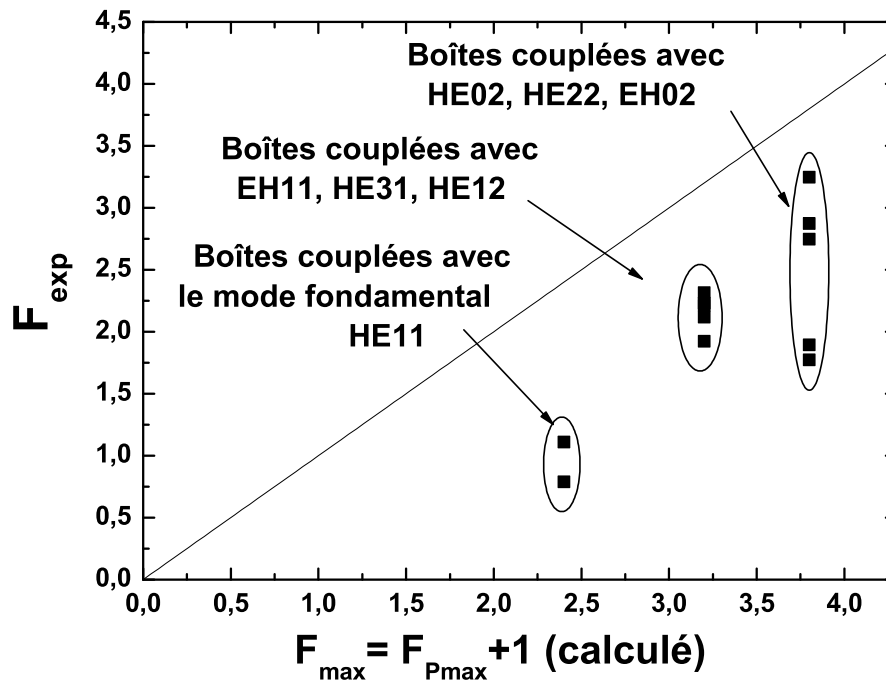


FIG. 4.10 – Facteurs d’exaltation de l’émission spontanée mesurés en fonction des facteurs d’exaltation maximum calculés pour les différentes séries de modes couplés aux boîtes quantiques.

théorique. Cette comparaison nous permet de comprendre l’évolution des facteurs d’exaltation spontanée mesurés entre les différentes séries de modes, les variations au sein d’une même série de modes étant dues à un positionnement aléatoire des boîtes et à des énergies d’émission non parfaitement accordées avec les modes. Nous calculons en particulier que les facteurs d’exaltation de l’émission spontanée maximaux sont attendus pour des boîtes quantiques couplées aux modes HE_{02} , HE_{22} , EH_{02} , ce que nous trouvons expérimentalement.

4.4 Conclusion, perspectives

Les résultats que nous avons présentés de raccourcissement du temps de vie de boîtes quantiques placées dans un micropilier de $1.1 \mu\text{m}$ de diamètre démontrent l’obtention pour la première fois de l’effet Purcell avec des boîtes quantiques II-VI. Le raccourcissement maximum de temps de vie observé dans nos boîtes quantiques est d’un facteur 3.3. Nous pouvons bien expliquer les facteurs d’exaltation que nous mesurons par des calculs de facteurs de Purcell pour les différents modes intervenant dans l’émission des boîtes étudiées. Ces résultats valident l’approche consistant à utiliser des microcavités hybrides réalisées avec une zone active en semiconducteurs II-VI et des miroirs de Bragg SiO_2/TiO_2 .

De nouveaux échantillons, plus optimisés et qui devraient fournir des microcavités avec des facteurs de qualité plus élevés sont en cours de réalisation. Effectivement, le fait que nous obtenons des facteurs de qualité de 270 seulement est probablement dû à des rugosités à l’interface entre la couche II-VI et le deuxième miroir de Bragg, cette rugosité provenant du fait que nous ne disposons pas d’une solution chimique suffisamment sélective entre

GaAs et ZnSe. Nous avons maintenant la possibilité de faire croître des couches de GaAlAs avant de commencer la croissance de la couche II-VI et nous disposons d'une solution à base de HF présentant une grande sélectivité entre GaAlAs et ZnSe. L'utilisation d'une couche d'arrêt GaAlAs pour retirer le substrat va désormais permettre de diminuer notablement la rugosité de surface après le retrait du substrat.

Les améliorations prévues dans le procédé d'élaboration devraient nous permettre d'observer de bons facteurs de qualité dans nos structures. L'affinement des modes et l'obtention de temps de vie radiatifs courts dans des boîtes quantiques CdSe, grâce à des facteurs de Purcell élevés, est une étape importante vers la réalisation de sources de photons uniques émettant des photons indiscernables à haute température [23, 19, 205, 216].

Conclusion

Ce travail de thèse présente une nouvelle méthode pour réaliser des boîtes quantiques CdSe/ZnSe de manière reproductible, permettant d'obtenir un confinement des charges jusqu'à des températures de l'ordre de 200K. Cette méthode consiste à utiliser un dépôt de sélénium amorphe à basse température après la croissance de CdSe contraint sur ZnSe. Nous avons montré la possibilité de placer ces boîtes quantiques en micropiliers hybrides, en utilisant des miroirs d'oxyde SiO_2/TiO_2 pour contrôler leur taux d'émission spontanée. C'est le travail de croissance de boîtes quantiques, couplé à des études optiques, ainsi que la fabrication de microcavités en utilisant une approche originale, qui nous ont permis de montrer pour la première fois des effets marqués de modification de l'émission spontanée de boîtes quantiques II-VI.

Nos résultats de croissance montrent que la relaxation des contraintes d'une couche de CdSe sur ZnSe par utilisation de sélénium amorphe peut se manifester de deux manières différentes, suivant l'épaisseur de CdSe utilisée, avec un changement abrupte de comportement entre 2.5 et 3 monocouches de CdSe : quand 3 monocouches de CdSe sont utilisées, on voit la formation d'îlots suite à la désorption du sélénium amorphe ; quand seulement 2.5 monocouches de CdSe sont déposées sur ZnSe, la désorption du sélénium amorphe fait apparaître des ondulations de surface faisant penser à une instabilité de type Grinfeld. Le contrôle de la densité des boîtes est intéressant dans l'optique de réaliser des sources de photons uniques. Ainsi, nous prévoyons d'utiliser des épaisseurs entre 2.5 et 3 monocouches de CdSe pour déterminer l'épaisseur critique de formation d'îlots et pour contrôler leur densité. Nous avons pu aussi mettre en évidence le rôle de l'encapsulation sur la répartition du cadmium dans les boîtes quantiques. Au cours de cette encapsulation, le cadmium est redistribué dans la couche par des processus de ségrégation entre le zinc et le cadmium. Des études complémentaires seraient intéressantes pour mieux comprendre ce phénomène.

Nos études optiques montrent l'importance d'un traitement à réaliser après la croissance de la couche de CdSe pour contrôler la localisation des porteurs dans des boîtes quantiques. Nous obtenons une localisation dans nos boîtes quantiques jusqu'à des températures de l'ordre de 200K. Au-delà de cette température, les processus d'échappement vers des canaux non radiatifs font certainement intervenir des défauts dans les barrières ZnSe, ce qui peut être amélioré en utilisant le mode de croissance ALE. Des études préliminaires nous ont montré que l'utilisation d'un tampon GaAs avant la croissance de la couche II-VI permet de garder le confinement dans nos boîtes quantiques à encore plus haute température. Nos études sur des boîtes uniques nous montrent que la séparation exciton-biexciton serait alors suffisante pour obtenir l'émission de photons uniques à température ambiante.

L'étude par photoluminescence résolue en temps sur des boîtes quantiques uniques placées dans un micropilier montre un net raccourcissement de la durée de vie radiative des boîtes quantiques couplées aux modes confinés dans le micropilier, raccourcissement allant

jusqu'à un facteur 3.3. Un modèle basé sur le calcul des facteurs de Purcell des différents modes rend bien compte des résultats expérimentaux, à condition de prendre en compte, pour chaque boîte quantique, les différents modes auxquels elle est couplée. Ce couplage varie en fonction de la position spatiale et spectrale de la boîte quantique considérée. Les cavités hybrides étant perfectibles, nous pouvons espérer obtenir des facteurs de qualité plus importants pour les prochains échantillons, avec des taux d'exaltation de l'émission spontanée plus grands. L'utilisation de boîtes quantiques CdSe avec des temps de vie hors cavité de 250 ps et de grands facteurs de Purcell devraient permettre d'obtenir des temps de vie de l'ordre de la picoseconde. Des expériences de mesure de temps de cohérence dans nos boîtes sont aussi en cours. Les résultats de ces expériences devraient nous donner les temps de vie radiatifs à atteindre pour pouvoir s'affranchir des phénomènes de décohérence dans nos boîtes quantiques. Ainsi, l'étude de boîtes quantiques CdSe uniques en interaction avec des modes de micropiliers est une étape importante pour l'émission de photons indiscernables à haute température.

Bibliographie

- [1] E. M. Purcell. *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*. Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- [2] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche. *Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1903 (1983).
- [3] R. G. Hulet, E. S. Hilfer, and D. Kleppner. *Inhibited spontaneous emission by a rydberg atom*. Phys. Rev. Lett. **55**, 2137 (1985).
- [4] S. Haroche and D. Kleppner. *Cavity quantum electrodynamics*. Physics Today **42**, 24 (1989).
- [5] E. Yablonovitch. *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [6] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. *Observation of the coupled exciton-phonon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*. Phys. Rev. Lett. **69**, 3314 (1992).
- [7] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. L. Roux. *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*. Appl. Phys. Lett. **47**, 1099 (1985).
- [8] J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, and G. Bastard. *Photoluminescence of single InAs quantum dots by self-organized growth on GaAs*. Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994).
- [9] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Tränkle, and G. Weimann. *Sharp-line photoluminescence and two-photon absorption of zero-dimension biexcitons in GaAs/AlGaAs structures*. Phys. Rev. Lett. **73**, 1138 (1994).
- [10] J. L. Jewell, A. Scherer, S. L. McCall, A. C. Gossard, and J. H. English. *GaAs-AlAs monolithic microresonator arrays*. Appl. Phys. Lett. **51**, 94 (1987).
- [11] J. L. Jewell, S. L. McCall, A. Scherer, H. H. Houh, N. A. Whitaker, A. C. Gossard, and J. H. English. *Transverse modes, waveguide dispersion, and 30 ps recovery in submicron GaAs/AlAs microresonators*. Appl. Phys. Lett. **55**, 22 (1989).
- [12] J. M. Gérard, D. Barrier, J. Y. Marzin, R. Kuszelewicz, L. Manin, E. Costard, V. Thierry-Mieg, and T. Rivera. *Quantum boxes as active probes for photonic microstructures : The pillar microcavity case*. Appl. Phys. Lett. **69**, 449 (1996).
- [13] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. *Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity*. Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998).
- [14] J. M. Gérard and B. Gayral. *Strong purcell effect for InAs quantum boxes in three-dimensional solid-state microcavities*. J. of Lightwave Technology **17**, 2089 (1999).

- [15] B. Gayral. *Modification de l'émission spontanée de boîtes quantiques semi-conductrices dans des microcavités optiques*. Ph.D. thesis, Université Paris VI (2000).
- [16] E. Moreau. *Etude d'une source solide monomode de photons uniques constituée par une boîte quantique semi-conductrice dans une microcavité optique*. Ph.D. thesis, Université Paris VI (2000).
- [17] B. Gayral, J. M. Gérard, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. *Optical study of GaAs/AlAs pillar microcavities with elliptical cross section*. Appl. Phys. Lett. **72**, 1421 (1998).
- [18] E. Moreau, I. Robert, J. M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg. *Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities*. Appl. Phys. Lett. **79**, 2865 (2001).
- [19] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. S. Solomon, and Y. Yamamoto. *Indistinguishable photons from a single-photon device*. Nature **419**, 594 (2002).
- [20] M. Pelton, C. Santori, J. Vuckovic, B. Zhang, and G. S. Solomon. *Efficient source of single photons : A single quantum dot in a micropost microcavity*. Phys. Rev. Lett. **89**, 233602 (2002).
- [21] H. Rigneault, J. Broudic, B. Gayral, and J. M. Gérard. *Far-field radiation from quantum boxes located in pillar microcavities*. Optics letters **26**, 1595 (2001).
- [22] T. Gutbrod, M. Bayer, A. Forchel, P. A. Knipp, T. L. Reinecke, A. Tartakovskii, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, and S. G. Tikhodeev. *Angle dependence of the spontaneous emission from confined optical modes in photonic dots*. Phys. Rev. B **59**, 2223 (1999).
- [23] J. Bylander, I. Robert-Philip, and I. Abram. *Interference and correlation of two independent photons*. Eur. Phys. J. D **22**, 295 (2003).
- [24] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, and A. Forchel. *Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200k*. Appl. Phys. Lett. **81**, 2920 (2002).
- [25] T. Flissikowski, A. Hundt, M. Lowisch, M. Rabe, and F. Henneberger. *Photon beats from a single semiconductor quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **86**, 3172 (2001).
- [26] S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, and M. Garriga. *Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical points of CdSe*. Phys. Rev. B **34**, 2458 (1986).
- [27] N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna, S. B. Qadri, Y. R. Lee, A. K. Ramdas, and N. Otsuka. *Growth of cubic (zinc blende) CdSe by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **54**, 2680 (1989).
- [28] R. Pässler, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis, and S. Ves. *Temperature dependence of excitons peak energies in ZnS, ZnSe, ZnTe epitaxial films*. J. Appl. Phys. **86**, 4403 (1999).
- [29] J. M. Gaines, J. Pertruzzello, and B. Greenberg. *Structural properties of ZnSe films grown by migration enhanced epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **73**, 2835 (1992).
- [30] E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni, and L. Pavesi. *High-precision determination of the temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide*. Phys. Rev. B **45**, 1638 (1992).

- [31] B. Monemar. *Fundamental energy gaps of AlAs and Al_p from photoluminescence excitation spectra*. Phys. Rev. B **8**, 5711 (1973).
- [32] S. Adachi. *GaAs, AlAs and Al_xGa_{1-x}As : Material parameters for use in research and device applications*. J. Appl. Phys. **58**, R1 (1985).
- [33] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationships in Science and Technology* (Vol. III 17A and 17B, Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [34] R. Pässler. *Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors*. phys. stat. sol. (b) **216**, 975 (1999).
- [35] R. André and L. S. Dang. *Low-temperature refractive indices of Cd_{1-x}Mn_xTe and Cd_{1-y}Mg_yTe*. J. Appl. Phys. **82**, 5086 (1997).
- [36] F. C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, and J. K. Furdyna. *Wavelength dependence of the indices of refraction of molecular beam epitaxy-grown ZnMgSe and ZnCdSe thin films measured by two complementary techniques*. J. Appl. Phys. **86**, 918 (1999).
- [37] F. C. Peiris, U. Bindley, and J. K. Furdyna. *Optical properties of molecular beam epitaxy-grown ZnSe_xTe_{1-x} semiconductor alloys*. Journal of Electronic Materials **30**, 677 (2001).
- [38] D. T. F. Marple. *Reflective index of ZnSe, ZnTe, and CdTe*. J. Appl. Phys. **35**, 539 (1964).
- [39] F. C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, and J. K. Furdyna. *ZnMgSe/ZnCdSe and ZnMgSe/ZnSeTe distributed bragg reflectors grown by molecular beam epitaxy*. J. Appl. Phys. **86**, 719 (1999).
- [40] D. Bimberg, M. Sondergeld, and E. Grobe. *Thermal dissociation of excitons into neutral acceptors in high-purity GaAs*. Phys. Rev. B **4**, 3451 (1971).
- [41] D. D. Sell. *Resolved free-exciton transitions in the optical-absorption spectrum of GaAs*. Phys. Rev. B **6**, 30 (1972).
- [42] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle, and J. V. DiLorenzo. *Polariton reflectance and photoluminescence in high-purity GaAs*. Phys. Rev. B **7**, 4568 (1973).
- [43] K. H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A. V. Solomonov, G. F. Glinskii, and M. Razeghi. *Optical and crystallographic properties and impurity incorporation of Ga_xIn_{1-x}As (0.44 < x < 0.49) grown by liquid phase epitaxy, vapor phase epitaxy, and metal organic chemical vapor deposition*. J. Appl. Phys. **54**, 4543 (1983).
- [44] H. Venghaus. *Valence-band parameters and g factors of cubic zinc selenide derived from free-exciton magnetoreflectance*. Phys. Rev. B **19**, 3071 (1979).
- [45] G. E. Hite, D. T. F. Marple, M. Aven, and M. Segall. *Excitons and the absorption edge in ZnSe*. Phys. Rev. **156**, 850 (1967).
- [46] U. Woggon, E. Lütthgens, H. Wenisch, and D. Hommel. *Probing the electron-lo-phonon interaction of a single impurity state in a semiconductor*. Phys. Rev. B **63**, 073205 (2001).
- [47] C. D. Poweleit, L. M. Smith, and B. T. Jonker. *Thermal relaxation of excitons in ZnSe and Zn_{1-x}Mn_xSe diluted magnetic semiconductors*. Phys. Rev. B **55**, 5062 (1997).
- [48] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Monographies de physique, Les éditions de physique, Avenue de Hoggar Z. I de Courtaboeuf B. P. 112, 91944 Las Ulis Cedex, France, 1988).

- [49] L. Besombes. *Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 (2001).
- [50] J. Song and Sergio E. Ulloa. *Geometrical-confinement effects on excitons in quantum disks*. Phys. Rev. B **52**, 9015 (1995).
- [51] L. W. Wang, J. Kim, and A. Zunger. *Electronic structures of [110]-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **59**, 5679 (1999).
- [52] L. C. Andreani. *Optical transitions, excitons, and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures*. Confined Electrons and Photons, Plenum Press, New York p. 57 (1995).
- [53] J. M. Gérard and B. Gayral. *Semiconductor microcavities, quantum boxes and the purcell effect*. in Confined Photon Systems Fundamentals and applications, Springer p. 331 (1998).
- [54] E. O. Kane. *Band structure of indium antimonide*. J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1957).
- [55] M. Cardona. *Band parameters of semiconductors with zincblende, wurtzite, and germanium structure*. J. Phys. Chem. Solids **24**, 1543 (1963).
- [56] L. Besombes, K. Kheng, and D. Martrou. *Exciton and biexciton fine structure in single elongated islands grown on a vicinal surface*. Phys. Rev. Lett. **85**, 425 (2000).
- [57] M. Bayer, O. Stern, A. Kuther, and A. Forchel. *Spectroscopic study of dark excitons in $In_xGa_{1-x}As$ self-assembled quantum dots by a magnetic-field-induced symmetry breaking*. Phys. Rev. B **61**, 7273 (2000).
- [58] P. Hawrylak. *Excitonic artificial atoms : Engineering optical properties of quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, 5597 (1999).
- [59] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *Excited states and multi-excitons complexes in single CdTe quantum dots*. Europhys. Lett. **65**, 144 (2004).
- [60] E. Peter, J. Hours, P. Senellart, A. Vasanelli, A. Cavanna, J. Bloch, and J. M. Gérard. *Phonon sidebands in exciton and biexciton emission from single GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **69**, 041307 (2004).
- [61] I. Favero, G. Cassabois, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, G. Bastard, P. Roussignol, and J. M. Gérard. *Acoustic phonon sidebands in the emission line of single InAs/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 233301 (2003).
- [62] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission*. Phys. Rev. B **63**, 155307 (2001).
- [63] S. Moehl, F. Tinjod, K. Kheng, and H. Mariette. *Reduction of exciton-phonon interaction due to stronger confinement in single quantum dots*. Phys. Rev. B **69**, 245318 (2004).
- [64] C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, F. Klopff, J. P. Reithmaier, A. Forchel, and J. M. Gérard. *Line narrowing in single semiconductor quantum dots : Toward the control of environment effects*. Phys. Rev. B **66**, 041306 (2002).
- [65] J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher, T. Kümmell, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel. *Spectral diffusion of the exciton transition in a single self-organized quantum dot*. Appl. Phys. Lett. **76**, 1872 (2000).

- [66] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *Few-particle effects in single CdTe quantum dots*. Phys. Rev. B **65**, 121314 (2002).
- [67] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J. M. Garcia, and P. M. Petroff. *Multiexciton spectroscopy of a single self-assembled quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **80**, 4991 (1998).
- [68] E. Moreau, I. Robert, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J. M. Gérard, and I. Abram. *Quantum cascade of photons in semiconductor quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **87**, 183601 (2001).
- [69] K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Tsuchiya, H. Saito, and K. Nishi. *Homogeneous linewidth broadening in a $In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ single quantum dot at room temperature investigated using a high sensitive near-field scanning optical microscope*. Phys. Rev. B **63**, 121304 (2001).
- [70] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J. L. Rouvière, and H. Mariette. *Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures*. J. Appl. Phys. **91**, 4936 (2002).
- [71] F. Tinjod, K. Kheng, J. Bleuse, and H. Mariette. *Thermal escape of carriers out of CdTe/ZnMnTe nanostructures*. Physica E **17**, 68 (2003).
- [72] S. H. Wei and A. Zunger. *Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals*. Appl. Phys. Lett. **72**, 2011 (1998).
- [73] Y. Murase, T. Ota, N. Yasui, A. Shikimi, T. Noma, K. Maehashi, and H. Nakashima. *Temperature dependence of photoluminescence spectra of self-organized CdSe quantum dots*. J. Crystal Growth **214/215**, 770 (2000).
- [74] B. Patton, W. Langbein, and U. Woggon. *Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 125316 (2003).
- [75] F. Gindele, U. Woggon, W. Langbein, J. M. Hvam, K. Leonardi, D. Hommel, and H. Selke. *Excitons, biexcitons, and phonons in ultrathin CdSe/ZnSe quantum structures*. Phys. Rev. B **60**, 8773 (1999).
- [76] F. Gindele, K. Hild, W. Langbein, and U. Woggon. *Phonon interaction of single excitons and biexcitons*. Phys. Rev. B **60**, R2157 (1999).
- [77] G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, and A. Forchel. *Biexciton versus exciton lifetime in a single semiconductor quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4417 (1999).
- [78] M. Lowisch, M. Rabe, F. Kreller, and F. Henneberger. *Electronic excitations and longitudinal optical phonon modes of self-assembled CdSe quantum dots revealed by microprobe studies*. Appl. Phys. Lett. **74**, 2489 (1999).
- [79] J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, J. L. Merz, and J. K. Furdyna. *Spectroscopic characterization of the evolution of self-assembled CdSe quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3399 (1998).
- [80] J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna. *Temperature-dependant micro-photoluminescence of individual CdSe self-assembled quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **75**, 214 (1999).
- [81] A. Hundt, T. Flissikowski, M. Lowisch, M. Rabe, and F. Henneberger. *Excitation spectrum, relaxation and coherence of single self-assembled CdSe quantum dots*. Phys. Stat. Sol. **224**, 159 (2001).

- [82] M. A. Herman and H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy : Fundamental and Current Status* (2nd Edition, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 1996).
- [83] J. M. Hartmann. *Epitaxie par jets moléculaires alternés d'hétérostructures CdTe/Mn(Mg)Te : application à la réalisation de super-réseaux verticaux*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 (1997).
- [84] S. K. Hong, E. Kurtz, J. H. Chang, T. Hanada, M. Oku, and T. Yao. *Low stacking-fault density in ZnSe epilayers directly grown on epi-ready GaAs substrates without GaAs buffer layers*. Appl. Phys. Lett. **78**, 165 (2001).
- [85] V. Bousquet, C. Ongaretto, M. Laügt, M. Behringer, E. Tournié, and J. P. Faurie. *(001)GaAs substrate preparation for direct ZnSe heteroepitaxy*. J. Appl. Phys. **81**, 7012 (1997).
- [86] I. C. Robin, R. André, H. Mariette, S. Tatarenko, L. S. Dang, J. M. Gérard, and E. Bellet-Amalric. *New method to induce 2d-3d transition of strained CdSe/ZnSe layers*. Physica E **26**, 119 (2005).
- [87] S. Guha, H. Munekata, and L. L. Chang. *Structural quality and the growth mode in epitaxial ZnSe/GaAs (100)*. J. Appl. Phys. **73**, 2294 (1993).
- [88] J. Qiu, D. R. Menke, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, D. Li, Y. Nakamura, and N. Otsuka. *Characterization of Ga₂Se₃ at ZnSe/GaAs heterovalent interfaces*. Appl. Phys. Lett. **58**, 2788 (1991).
- [89] L. H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, S. Miwa, T. Yasuda, and T. Yao. *Nature and origins of stacking faults from a ZnSe/GaAs interface*. J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1241 (1997).
- [90] J. M. Gaines, J. Petruzzello, and B. Greenberg. *Structural properties of ZnSe films grown by migration enhanced epitaxy*. J. Appl. Phys. **73**, 2835 (1993).
- [91] A. Colli, E. Carlino, E. Pelucchi, V. Grillo, and A. Franciosi. *Local interface composition and native stacking fault density in ZnSe/GaAs (001) heterostructures*. J. Appl. Phys. **96**, 2592 (2004).
- [92] A. Colli, E. Pelucchi, and A. Franciosi. *Controlling the native stacking fault density in II-VI/III-V heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **83**, 81 (2003).
- [93] J. S. Song, J. H. Chang, S. K. Hong, M. W. Cho, H. Makino, T. Hanada, and T. Yao. *Improvement in crystallinity of ZnSe by inserting a low-temperature buffer layer between the ZnSe epilayer and the GaAs substrate*. J. Crystal Growth **242**, 95 (2002).
- [94] K. Arai, A. Ohtake, T. Hanada, S. Miwa, T. Yasuda, and T. Yao. *Self-assembled formation of ZnCdSe quantum dots on atomically smooth ZnSe surfaces on GaAs(001) by molecular beam epitaxy*. Thin Solid Films **357**, 1 (1999).
- [95] M. C. Tamargo, J. L. de Miguel, D. M. Hwang, and H. H. Farrell. *Structural characterization of GaAs/ZnSe interfaces*. J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 784 (1987).
- [96] J. M. Gaines and C. A. Ponzoni. *Beating in RHEED oscillations observed during MEE growth of ZnSe*. Surface Science **290**, 172 (1993).
- [97] J. M. Gaines and C. A. Ponzoni. *Surface siffusion during molecular-beam epitaxy growth of ZnSe studied by reflection high-energy electron diffraction*. J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 918 (1992).
- [98] W. Chen, A. Kahn, P. Soukiassian, P. S. Mangat, J. Gaines, C. Ponzoni, and D. Olego. *ZnSe(001) surface : Atomic configuration, composition, and surface dipole*. Phys. Rev. B **49**, 10790 (1994).

- [99] A. Garcia and J. E. Northrup. *First-principles study of Zn- and Se-stabilized ZnSe(001) surface reconstructions*. J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2678 (1994).
- [100] J. H. Neave, B. A. Joyce, D. J. Dobson, and N. Norton. *Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations*. Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).
- [101] J. H. Neave, D. J. Dobson, B. A. Joyce, and J. Zhang. *Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces—a new approach to surface diffusion measurements*. Appl. Phys. Lett. **47**, 100 (1985).
- [102] M. A. Herman. *Physical principles of ultrahigh vacuum atomic layer epitaxy*. Thin Solid Films **112**, 1 (1997).
- [103] J. M. Hartmann, G. Feuillet, M. Charleux, and H. Mariette. *Atomic layer epitaxy of CdTe and MnTe*. J. Appl. Phys. **79**, 3035 (1996).
- [104] B. Daudin, S. Tatarenko, and D. B.-L. Cunff. *Surface stoichiometry using reflection high-energy electron diffraction and atomic-layer epitaxy: the case of ZnTe (100)*. Phys. Rev. B **52**, 7822 (1995).
- [105] D. K. Bowen and B. K. Tanner. *High resolution X-Ray Diffractometry and Topography* (Taylor and Francis, 1998).
- [106] U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach. *High resolution X-Ray Scattering From thin films to lateral nanostructures 2nd edition* (Springer, 2004).
- [107] J. Kleiman, R. M. Park, and S. B. Qadri. *Determination of the onset of plastic deformation in ZnSe layers grown on (001) GaAs by molecular-beam epitaxy*. J. Appl. Phys. **61**, 2067 (1987).
- [108] J. Petruzzello, B. L. Greenberg, D. A. Cammack, and R. Dalby. *Structural properties of the ZnSe/GaAs system grown by molecular-beam epitaxy*. J. Appl. Phys. **63**, 2299 (1988).
- [109] R. L. Gunshor, L. A. Kolodziejski, M. R. Melloch, M. Vaziri, C. Choi, and N. Otsuka. *Nucleation and characterization of pseudomorphic ZnSe grown on molecular beam epitaxially grown GaAs epilayers*. Appl. Phys. Lett. **50**, 200 (1986).
- [110] S. Gehrsitz, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Köhler, and F. K. Reinhart. *Compositional dependence of the elastic constants and the lattice parameter of $Al_xGa_{1-x}As$* . Phys. Rev. B **60**, 11601 (1999).
- [111] D. Berlincourt, H. Jaffe, and L. R. Shiozawa. *Electrostatic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium*. Phys. Rev. **129**, 1009 (1963).
- [112] T. Passow, K. Leonardi, A. Stockmann, H. Selke, H. Heinke, and D. Hommel. *High-resolution x-ray diffraction investigations of highly mismatched II-VI quantum wells*. J. Phys. D **32**, A42 (1999).
- [113] A. Athier. *Advances in structure research and diffraction methods* (edited by Brill and Mason, Vol. 3, p. 1, 1970).
- [114] J. Qiu, Q. D. Qian, R. L. Gunshor, M. Kobayashi, D. R. Menke, D. Li, and N. Otsuka. *Influence of GaAs surface stoichiometry on the interface state density of as-grown epitaxial ZnSe/epitaxial GaAs heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **56**, 1272 (1990).
- [115] H. Heun, J. J. Paggel, L. Sorba, S. Rubini, A. Franciosi, J. M. Bonard, and J. D. Ganière. *Local interface composition and extended defect density in ZnSe/GaAs(001) and ZnSe/ $In_{0.04}Ga_{0.96}As(001)$ heterojunctions*. J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1279 (1997).

- [116] V. Bousquet, E. Tournier, and J. P. Faurie. *Defect density in ZnSe pseudomorphic layers grown by molecular beam epitaxy on to various GaAs buffer layers*. J. Crystal Growth **192**, 102 (1998).
- [117] E. Yablanovitch, T. Gmitter, J. P. Harbison, and R. Bnat. *Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films*. Appl. Phys. Lett. **51**, 2222 (1987).
- [118] J. M. Gérard. *In situ probing at the growth temperature of the surface composition of (InGa)As and (InAl)As*. Appl. Phys. Lett. **61**, 2096 (1992).
- [119] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, and H. Mariette. *II-VI quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer*. Appl. Phys. Lett. **82**, 4340 (2003).
- [120] F. Tinjod, I. C. Robin, R. André, and H. Mariette. *Key parameters for the formation of II-VI self-assembled quantum dots*. J. Alloys Compd. **371**, 63 (2004).
- [121] S. h. Xin, P. D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz, and J. K. Furdyna. *Formation of self-assembling CdSe quantum dots by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **69**, 3884 (1996).
- [122] F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin, P. A. Crowell, J. Shi, J. Levy, and D. D. Awschalom. *Near-field optical spectroscopy of localized excitons in strained CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **54**, R17312 (1996).
- [123] M. Rabe, M. Lowisch, and F. Heneberger. *Self-assembled CdSe quantum dots formation by thermally activated surface organization*. J. Crystal Growth **184/185**, 102 (1998).
- [124] E. Kurtz, J. Shen, M. Schmidt, M. Grün, S. K. Hong, D. Litvinov, D. Gerthen, T. Oka, T. Yao, and C. Klingshirn. *Formation and properties of self-organized II-VI quantum islands*. Thin Solid Films **367**, 68 (2000).
- [125] P. R. Kratzert, M. Rabe, and F. Henneberger. *Self-organized formation of wide-bandgap II-VI quantum dots. Thermally activated surface re-organization versus 2D stabilization*. Phys. Stat. Sol. (b) **224**, 179 (2001).
- [126] D. Litvinov, A. Rosenauer, G. Gerthsen, P. Kratzert, M. Rabe, and F. Henneberger. *Influence of the growth procedure on the Cd distribution in CdSe/ZnSe heterostructures : Stranski-Krastanov versus two-dimensional islands*. Appl. Phys. Lett. **81**, 640 (2002).
- [127] K. Leonardi, D. Hommel, C. Meyne, J. T. Zettler, and W. Richter. *Growth of self-assembled (Zn)CdSe nanostructures on ZnSe by migration enhanced epitaxy*. J. Crystal Growth **201/202**, 1222 (1999).
- [128] T. Passow, H. Heinke, T. Schmidt, J. Falta, A. Stockmann, H. Selke, P. L. Ryder, K. Leonardi, and D. Hommel. *Segregation-enhanced etching of Cd during Zn deposition on CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **64**, 193311 (2001).
- [129] T. Passow, K. Leonardi, H. Heinke, D. Hommel, D. Litvinov, A. Rosenauer, G. Gerthsen, J. Seufert, G. Bacher, and A. Forchel. *Quantum dot formation by segregation enhanced CdSe reorganization*. J. Appl. Phys. **92**, 6546 (2002).
- [130] T. Passow, K. Leonardi, H. Heinke, D. Hommel, J. Seufert, G. Bacher, and A. Forchel. *Influence of capping conditions on CdSe/ZnSe quantum dots formation*. Phys. Stat. Sol. (b) **229**, 497 (2002).
- [131] I. V. Sedova, S. V. Sorokin, A. A. Sitnikova, O. V. Nekrutkina, A. N. Reznitsky, and S. V. Ivanov. *Narrow size-dispersion CdSe quantum dots grown on ZnSe by modified*

- MEE technique*. proc. 29th ISCS, Lausanne 2002 edited by M. Ilegems, G. Weimann, and J. Wagner, Inst. Phys. Conf. Ser. **No. 174**, Section 3, p. 161 (IOP,2003).
- [132] D. Schikora, S. Schwedhelm, D. J. As, K. Lischka, D. litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, and D. Bimberg. *Investigation on the Stranski-Krastanov growth of CdSe quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **76**, 418 (2000).
- [133] D. Schikora, S. Schwedhelm, I. Kudryashov, K. Lischka, D. litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, and D. Bimberg. *Investigation on the formation kinetics of CdSe quantum dots*. J. Crystal Growth **214/215**, 698 (2000).
- [134] E. Kurtz, M. Schmidt, M. Baldauf, S. Wachter, M. Grün, D. Litvinov, S. K. Song, J. X. Shen, T. Yao, D. Gerthen, H. Kalt, and C. Klingshirn. *Properties and self-organization of CdSe :s quantum islands grown with a cadmium sulfide compound source*. J. Crystal Growth **214/215**, 712 (2000).
- [135] E. Kurtz, M. Schmidt, D. Litvinov, B. D. Don, R. Dianoux, H. Zhao, H. Kalt, A. Rosenauer, D. Gerthen, and C. Klingshirn. *Correlation in vertically stacked CdSe based quantum islands*. Phys. Stat. Sol. (b) **229**, 519 (2001).
- [136] E. Kurtz, B. D. Don, M. Schmidt, H. Kalt, C. Klingshirn, D. Litvinov, A. Rosenauer, and D. Gerthen. *CdSe quantum islands in ZnSe : a new approach*. Thin Solid Films **412**, 89 (2002).
- [137] O. de Melo, C. Vargas-Hernandez, and I. Hernandez-Calderon. *Strain relaxation during the layer by layer growth of cubic CdSe onto ZnSe*. Appl. Phys. Lett. **82**, 43 (2003).
- [138] B. Daudin, D. B.-L. Cunff, and S. Tatarenko. *Stoichiometry determination of the Te-rich (100) CdTe and (100) ZnTe*. Surface Science **352**, 99 (1996).
- [139] D. Martrou. *Étude par microscopie à effet tunnel de la croissance par épitaxie de CdTe*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 (2000).
- [140] K. Samina-Dayar, S. Tatarenko, K. Kheng, and D. Martrou. *Handbook of Advance electronic and photonic materials and devices* (Vol. 1 p. 1, Academic Press San Diego USA, 2001).
- [141] D. Martrou, J. Eymery, and N. Magnea. *Equilibrium shape of steps and islands on polar II-VI semiconductors surfaces*. Phys. Rev. Lett **83**, 2366 (1999).
- [142] S. Lee, I. Daruka, C. S. Kim, A. L. Barabasi, J. L. Merz, and J. K. Furdyna. *Dynamics of ripening of self-assembled II-VI semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **81**, 3479 (1998).
- [143] J. L. Merz, S. Lee, and J. K. Furdyna. *Self-organized growth, ripening, and optical properties of wide-bandgap II-VI quantum dots*. J. Crystal Growth **184/185**, 228 (1998).
- [144] F. Tinjod and H. Mariette. *Self-assembled quantum dot formation induced by surface energy change of strained two-dimensional layer*. phys. stat. sol. (b) **241**, 550 (2004).
- [145] F. Tinjod, S. M. K. K. B. Gilles, and H. Mariette. *CdTe/Zn_{1-x}Mg_sTe self-assembled quantum dots : Toward room temperature emission*. J. Appl. Phys. **95**, 102 (2004).
- [146] D. J. Srolovitz. *On the stability of surfaces of stressed solids*. Acta metall. **37**, 621 (1989).
- [147] P. Nozières. *Amplitude expansion for the Grinfeld instability due to uniaxial stress at a solid surface*. J. Phys. I **3**, 681 (1993).

- [148] C. Messmer and J. C. Bilello. *The surface energy of Si, GaAs, and GaP*. J. Appl. Phys. **52**, 4623 (1981).
- [149] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler. *GaAs equilibrium crystal shape from first principles*. Phys. Rev. B **54**, 8844 (1996).
- [150] J. M. Gérard. *Prospects of high-efficiency quantum boxes obtained by direct epitaxial growth* (Confined Electrons and Phonons, Edité par E. Burstein et C. Weisbuch, Plenum Press, New York, 1995).
- [151] B. P. Zhang, D. D. M. K. Wakatsuki, and Y. Segawa. *Features of nanometer scale islands on CdSe/ZnSe surfaces*. Appl. Phys. Lett. **77**, 3950 (2000).
- [152] D. Hommel, K. Leonardi, H. Heinke, H. Selke, K. Ohkawa, F. Gindele, and U. Woggon. *CdSe/ZnSe quantum dots structures : structural and optical investigations*. Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 835 (1997).
- [153] I. Suemune, T. Tawara, T. Saitoh, and K. Uesugi. *Stability of CdSe and ZnSe self-organized in semiconductor surfaces*. Appl. Phys. Lett. **71**, 3886 (1997).
- [154] P. R. Kratzert, M. Rabe, and F. Henneberger. *Comment on dynamics of ripening of self-assembled II-VI semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **83**, 239 (1999).
- [155] T. Holden, P. Ram, F. H. P. J. L. Freeouf, B. X. Yang, and M. C. Tamargo. *Spectral ellipsometry investigation of Zn_{0.53}Cd_{0.47}Se lattice matched to InP*. Phys. Rev. B **56**, 4037 (1997).
- [156] A. Rosenauer and D. Gerthsen. *Atomic scale strain and composition evaluation from high-resolution transmission electron microscopy images*. Advances in Imaging and Electron Physics **107**, 121 (1999).
- [157] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. V. Sorokin, I. V. Sedova, and S. V. Ivanov. *Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy*. Phys. Rev. B **61**, 16015 (2000).
- [158] A. Rosenauer, T. Reisinger, E. Steinkirchner, J. Zweck, and W. Gebhardt. *High resolution transmission electron microscopy determination of Cd diffusion in CdSe/ZnSe single quantum well structures*. J. Crystal Growth **152**, 42 (1995).
- [159] M. K. Chai, S. F. Wee, K. P. Homewood, W. P. Gillin, T. Cloitre, and R. L. Aulombard. *An optical study of interdiffusion in ZnSe/ZnCdSe*. Appl. Phys. Lett. **69**, 1579 (1996).
- [160] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas. Ultramicroscopy **74**, 131 (1998).
- [161] Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and J. P. McCaffrey. *Size and shape engineering of vertically stacked self-assembled quantum dots*. J. Crystal Growth **201/202**, 1131 (1999).
- [162] N. Grandjean, J. Massies, and O. Tottereau. *Surface segregation in (Ga,In)As/GaAs quantum boxes*. Phys. Rev. B **55**, 10189 (1997).
- [163] C. Priester and M. Lannoo. *Enhancement of alloy segregation due to strain assisted atomic diffusion in heteroepitaxy*. Applied Surface Science **123/124**, 658 (1998).
- [164] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito. *Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **61**, 557 (1992).
- [165] D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc, and M. Krisch. *Studies of coherent and diffuse x-ray scattering by porous silicon*. J. Appl. Phys. **71**, 145 (1992).

- [166] D. Bellet and G. Dolino. *X-ray diffraction studies of porous silicon*. Thin Solid Films **276**, 1 (1996).
- [167] D. Litvinov, M. Schowalter, A. Rosenauer, D. Gerthsen, T. Passow, H. Heike, and D. Hommel. *Influence of the cap layer growth temperature on the Cd distribution in CdSe/ZnSe heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **81**, 640 (2002).
- [168] B. P. Zhang, K. Wakatsuki, D. D. Manh, and Y. Segawa. *Temperature dependance of the exciton decay times of different quantum structures coexisting in an ZnSe/CdSe/ZnSe heterostructure*. J. Appl. Phys. **88**, 4916 (2000).
- [169] S. V. Ivanov, A. A. Toropov, T. V. Shubina, A. V. Lebedev, I. V. Sedova, P. S. Kop'ev, G. R. Pozina, J. P. Bergman, and B. Monemar. *Growth and excitonic properties of single fractional monolayer CdSe/ZnSe structures*. J. Appl. Phys. **83**, 3168 (1998).
- [170] M. Strassburg, T. Deniozou, A. Hoffmann, R. Heitz, U. W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. Schwedhelm, K. Lischka, and D. Schikara. *Coexistence of planar and three-dimensional quantum dots in CdSe/ZnSe structures*. Appl. Phys. Lett. **76**, 685 (2000).
- [171] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis. *Temperature dependance of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **90**, 257404 (2003).
- [172] L. C. Andreani. *Radiative lifetime of free excitons in quantum wells*. Solid State Comm. **77**, 641 (1991).
- [173] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, C. Deparis, J. Massies, G. Neu, A. Bosachi, and S. Franchi. *Temperature dependance of the radiative and nonradiative recombination time in GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum-well structures*. Phys. Rev. B **44**, 3115 (1991).
- [174] M. Gurioli, J. Martinez-Pastor, M. Colocci, C. Deparis, B. Chastaingt, and J. Massies. *Thermal escape of carriers out of GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum-well structures*. Phys. Rev. B **46**, 6922 (1992).
- [175] T. Kümmell, R. Weignard, G. Bacher, A. Forchel, K. Leonardi, D. Hommel, and H. Selke. *Single zero-dimensional excitons in CdSe/ZnSe nanostructures*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3105 (1998).
- [176] G. V. Astakhov, V. P. Kochereshko, D. R. Yakovlev, W. Ossau, J. Nürnberger, W. Faschinger, and G. Landwehr. *Oscillator strength of trion states in ZnSe-based quantum wells*. Phys. Rev. B **62**, 10345 (2000).
- [177] W. Ossau, D. R. Yakovlev, G. Astakhov, V. P. Kochereshko, J. Nürnberger, W. Faschinger, and G. Landwehr. *Oscillator strength of excitons and charged excitons in ZnSe/ZnMgSSe QWs with a 2DEG of low density*. Physica E **6**, 187 (2000).
- [178] P. Kelkar, V. Kozlov, H. Jeon, A. V. Nurmikko, C. C. Chu, D. C. Grillo, J. Han, C. G. Hua, and R. L. Gunshor. *Excitons in an II-VI semiconductor microcavity in the strong-coupling regime*. Phys. Rev. B **52**, 5491 (1995).
- [179] L. Worschech, W. Ossau, C. Fischer, H. Schäfer, and G. Landwehr. *Characterization of structural defects in MBE grown ZnSe*. Material Science and Engineering B **43**, 29 (1997).
- [180] L. Worschech, W. Ossau, a. Waag, G. Landwehr, U. Hilpert, J. Schreiber, Y. T. Rebane, and Y. G. Shreter. *Anisotropic polarization od dislocation-related luminescence in thin ZnSe films*. Physica B **273/274**, 895 (1999).

- [181] E. Blackwood, M. J. Snelling, R. T. Harley, S. R. Andrews, and C. T. B. Foxon. *Exchange interaction of excitons in GaAs heterostructures*. Phys. Rev. B **50**, 14246 (1994).
- [182] V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. KÜmmell, and A. Forchel. *Fine structure of biexciton emission in symmetric and asymmetric CdSe/ZnSe single quantum dots*. Phys. Rev. Lett **82**, 1780 (1999).
- [183] H. W. van Kesteren, E. C. Cosman, and W. A. J. A. van der Poel. *Fine structure of excitons in type-II GaAs/AlAs quantum wells*. Phys. Rev. B **41**, 5283 (1990).
- [184] T. Flissikowski, I. A. Akimov, A. Hundt, and T. Henneberger. *Single-hole spin relaxation in a quantum dot*. Phys. Rev. B **68**, 161309 (2003).
- [185] L. Besombes, L. Marsal, K. Kheng, T. Charvolin, L. S. Dang, A. Wasiela, and H. Mariette. *Fine structure of the exciton in a single asymmetric CdTe quantum dot*. J. Crystal Growth **214/215**, 742 (2000).
- [186] A. V. Koudinov, I. A. Akimov, Y. G. Kusrayev, and F. Henneberger. *Optical and magnetic anisotropies of the hole states in Stranski-Krastanov quantum dots*. Phys. Rev. B **70**, 241305 (2004).
- [187] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, J. P. Reithmaier, F. Klopff, and F. Schäfer. *Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **65**, 195315 (2002).
- [188] S. Moehl. *Etude des propriétés optiques de boîtes quantiques semiconductrices II-VI pour leur application à l'émission à un photon à haute température*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 (2005).
- [189] S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall. *Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors*. Phys. Rev. B **42**, 11218 (1990).
- [190] X. B. Zhang. *Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors*. J. Phys. : Condens. Matter **13**, 7053 (2001).
- [191] E. J. Mayer, N. T. Pelekanos, J. Kuhl, N. Magnea, and H. Mariette. *Homogeneous linewidth of excitons in CdTe/(Cd,Zn)Te single quantum wells*. Phys. Rev. B **51**, 17263 (1995).
- [192] E. Dekel, D. V. Regelman, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Cascade evolution and radiative recombination of quantum dots multiexcitons studied by time-resolved spectroscopy*. Phys. Rev. B **62**, 11038 (2000).
- [193] K. J. Vahala. *Optical microcavities*. Nature **424**, 839 (2003).
- [194] L. A. Graham, D. L. Huffaker, and D. G. Deppe. *Spontaneous lifetime control in a native-oxide-apertured microcavity*. Appl. Phys. Lett. **74**, 2408 (1999).
- [195] B. Gayral, J. M. Gérard, B. Sermage, A. Lemaître, and C. Dupuis. *Time-resolved probing of the Purcell effect for InAs quantum boxes in GaAs microdisks*. Appl. Phys. Lett. **78**, 2828 (2001).
- [196] A. Kiraz, P. Michler, C. Becher, B. Gayral, A. Imamoglu, L. Zang, E. Hu, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Cavity-quantum electrodynamics using a single InAs quantum dot in a microdisk structure*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3932 (2001).
- [197] J. Hours, S. Varoutsis, M. Gallart, J. Bloch, I. Robert-Philip, A. Cavanna, I. Abram, F. Laruelle, and J. M. Gérard. *Single photon emission from individual quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **82**, 2206 (2003).

- [198] G. S. Solomon, M. Pelton, and Y. Yamamoto. *Single-mode spontaneous emission from a single quantum dot in a three-dimensional microcavity*. Phys. Rev. Lett. **86**, 3903 (2001).
- [199] W. L. Barnes, G. Björk, J. M. Gérard, P. Jonsson, J. A. E. Wasey, P. T. Worthing, and V. Zwiller. *Solid-state single photon sources : light collection strategies*. Eur. Phys. J. D **18**, 197 (2002).
- [200] F. Troiani, U. Hohenester, and E. Molinari. *Exploiting exciton-exciton interactions in semiconductor quantum dots for quantum-information processing*. Phys. Rev. B **62**, 2263 (2000).
- [201] P. Grangier. *Single photons stick together*. Nature **419**, 577 (2002).
- [202] W. Nakwaski, R. P. Sarzala, M. Wasiak, T. Czyszanowski, and P. Mackowiak. *Single-photon devices in quantum cryptography*. Opto-electronics review **11**, 127 (2003).
- [203] S. Cortez, O. Krebs, P. Voisin, and J. M. Gérard. *Polarization of the interband optical dipole InAs/GaAs self-organized quantum dots*. Phys. Rev. B **63**, 233306 (2001).
- [204] T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, and K. J. Vahala. *Demonstration of ultra-high-q small mode volume toroid microcavities on a chip*. Appl. Phys. Lett. **85**, 6113 (2004).
- [205] S. Varoutsis, S. Laurent, P. Kramper, A. Lemaître, I. Sagnes, I. Robert-Philip, and I. Abram. *Restoration of photon indistinguishability in the emission of a semiconductor quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **86**, 3903 (2005).
- [206] Y. Akahane, T. Asano, B. S. Song, and S. Noda. *High-q photonic nanocavity in an two-dimensional photonic crystal*. Nature **425**, 944 (2003).
- [207] T. Baba, D. Sano, K. Nozaki, K. Inoshita, Y. Kuroki, and F. Koyama. *Observation of fast spontaneous emission decay in GaInAsP photonic crystal point defect nanocavity at room temperature*. Appl. Phys. Lett. **85**, 3989 (2004).
- [208] A. Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, E. Hu, P. M. Petroff, and A. Imamoglu. *Deterministic coupling of single quantum dots to single nanocavity modes*. Science **308**, 1158 (2005).
- [209] V. Savona. *Linear optical properties of semiconductor microcavities with embedded quantum wells*. in Confined Photon Systems Fundamentals and applications, Springer p. 173 (1998).
- [210] P. Yeh. *Optical waves in layered media* (Wiley, New York, 1988).
- [211] A. Balocchi. *Communication privée* .
- [212] J. P. Reithmaier, M. Röhner, H. Zull, F. Schäfer, A. Forchel, P. A. Knipp, and T. L. Reinecke. *Size dependence of confined optical modes in photonic quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **78**, 378 (1997).
- [213] A. Yariv. *Optical electronics in modern communications* (Oxford university press, New York, 1997).
- [214] R. Kuszelewicz and G. Aubert. *Modal matrix theory for light propagation in laterally restricted stratified media*. J. Opt. Soc. Am. A **14**, 3262 (1997).
- [215] K. Tanaka, T. Nakamura, W. Takamatsu, M. Yamanishi, Y. Lee, and T. Ishihara. *Cavity-induced changes of spontaneous emission lifetime in one-dimensional semiconductor microcavities*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3380 (1995).
- [216] A. Kiraz, M. Atatüre, and A. Imamoglu. *Quantum-dot single-photon sources : prospects for applications in linear optics quantum-information processing*. Phys. Rev. A **69**, 032305 (2004).