



**HAL**  
open science

# Croissance de boîtes quantiques d'InAs/InP(113)B pour les applications en télécommunications optiques

Philippe Caroff

► **To cite this version:**

Philippe Caroff. Croissance de boîtes quantiques d'InAs/InP(113)B pour les applications en télécommunications optiques. Physique [physics]. INSA de Rennes, 2005. Français. NNT: . tel-00011186

**HAL Id: tel-00011186**

**<https://theses.hal.science/tel-00011186>**

Submitted on 12 Dec 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.

No d'ordre : D-05-07

# THESE

Présentée devant

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE RENNES**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

Spécialité : Physique

Par

**PHILIPPE CAROFF-GAONAC'H**

## **Croissance de boîtes quantiques InAs/InP(113)B pour les applications en télécommunications optiques**

Le 12 juillet 2005 devant la Commission d'Examen :

<b>HARMAND Jean Christophe</b>	<b>Directeur de Recherche CNRS Marcoussis</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>TOURNIE Eric</b>	<b>Professeur – Université Montpellier</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>WALLART Xavier</b>	<b>Chargé de Recherche CNRS Lille</b>	<b>Examineur</b>
<b>GUIVARC'H André</b>	<b>Professeur – Université Rennes 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>GONZALES Luisa</b>	<b>Directrice de Recherche –Madrid</b>	<b>Invité</b>
<b>LE CORRE Alain</b>	<b>Professeur - INSA, Rennes</b>	<b>Co-Directeur de thèse</b>
<b>BERTRU Nicolas</b>	<b>Professeur - INSA, Rennes</b>	<b>Directeur de thèse</b>



No d'ordre : D-05-07

# THESE

Présentée devant

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE RENNES**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

Spécialité : Physique

Par

**PHILIPPE CAROFF-GAONAC'H**

## **Croissance de boîtes quantiques InAs/InP(113)B pour les applications en télécommunications optiques**

Le 12 juillet 2005 devant la Commission d'Examen :

<b>HARMAND Jean Christophe</b>	<b>Directeur de Recherche CNRS Marcoussis</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>TOURNIE Eric</b>	<b>Professeur – Université Montpellier</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>WALLART Xavier</b>	<b>Chargé de Recherche CNRS Lille</b>	<b>Examineur</b>
<b>GUIVARC'H André</b>	<b>Professeur – Université Rennes 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>GONZALES Luisa</b>	<b>Directrice de Recherche –Madrid</b>	<b>Invité</b>
<b>LE CORRE Alain</b>	<b>Professeur - INSA, Rennes</b>	<b>Co-Directeur de thèse</b>
<b>BERTRU Nicolas</b>	<b>Professeur - INSA, Rennes</b>	<b>Directeur de thèse</b>



## Remerciements

Je suis arrivé à l'INSA avec peu de connaissance du monde des semiconducteurs et de l'optoélectronique; j'avais juste vu les termes « boîtes quantiques » et « épitaxie par jets moléculaires »...sur la proposition de thèse. Je remercie Slimane Loualiche de m'avoir accueilli chaleureusement dans son laboratoire. J'étais alors un peu perdu, mais ce n'est aujourd'hui absolument plus le cas, grâce aux très nombreuses personnes qui m'ont aidé au cours des 3 dernières années. Je tiens vraiment à témoigner ma gratitude à tous ceux qui ont été présents...

Nicolas Bertru a bien voulu encadrer ma thèse, ce qui, je pense, n'a pas été simple tous les jours... Il m'a appris à ne négliger aucun détail et à soigner l'analyse et la présentation et des résultats scientifiques, sans oublier de surveiller la bibliographie...De plus c'est en grande partie grâce à lui que j'ai acquis une complète autonomie, je lui en suis reconnaissant.

Ce travail n'aurait certainement pas abouti à ce qu'il est aujourd'hui sans l'aide indéfectible d'Alain Le Corre qui a, entre autre, co-diriger ma thèse. J'ai énormément appris de Physique de lui, grâce aux nombreuses discussions dans un bureau, il est vrai, quelques fois enfumé ! Mais c'est aussi et surtout sa grandes qualités humaines, dont son perpétuel enthousiasme et sa façon de remettre les problèmes à leur place tout en ayant en toute situation un grand sens de l'humour et un perpétuel sourire, qui m'ont aidé à continuer dans les moments les plus difficiles...

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Jean Christophe Harmand et Eric Tournié d'avoir bien voulu être rapporteur de ma thèse, malgré leur emploi du temps déjà bien chargé. Leurs questions, leurs remarques pertinentes et leur gentillesse m'ont beaucoup apporté. Je remercie aussi les autres membres de mon jury : Luisa Gonzalès, Xavier Wallart, André Guivarc'h.

Le monde de l'épitaxie est assez particulier et ne correspond pas tout à fait aux autres spécialités que j'ai eu l'occasion de connaître ou d'observer...On peut par exemple entendre le chant du bâti aux premières lueurs du jour lors de sa mise en froid. Le jargon de l'épitaxieur est souvent ésotérique même pour ses plus proches collègues...et j'aime ça ! J'ai passé beaucoup de temps avec Tony Rohel en salle MBE...ce qui nous a permis de débattre sur le cinéma (souvent avec pas mal désaccords et d'argumentation d'ailleurs), tout en « dorant la couenne » du substrat et en essayant de ne pas perdre le spot du RHEED qui a la fâcheuse tendance à dériver lors des mesures...Je tiens à le remercier pour son aide très précieuse durant toute ma thèse et particulièrement pour les nombreux échantillons qu'il a entièrement épitaxiés quand je me concentrais sur les mesures et l'interprétation des résultats, en troisième année. J'ai aussi eu beaucoup de plaisir à travailler avec Olivier Dehaese, avec qui nous avons eu de nombreuse discussion...de physique, de politique, de gens, et de plein d'autre sujets, que ce soit au sandwich d'après tennis de table, au café ou en salle MBE. Son soutien constant m'a permis de persévérer et de relativiser un bon nombre de choses, quand par exemple les résultats expérimentaux refusaient la cohérence...tout ce qu'on fait n'est-ce pas « ouvrir et fermer des caches » ?

En dehors de l'épitaxie, j'ai passé de longues journées en PL avec Hervé Folliot, qui a toujours bien voulu m'aider et à qui je dois tout ce que je sais en photolum'. Ses interprétations toujours très poussées m'ont fait garder à l'esprit la complexité et la richesse des phénomènes que nous avons étudiés. Je dois beaucoup à Cyril Paranthoën, qui grâce à son expertise autant en croissance que pour les caractérisations optiques et laser, m'a aidé à mieux comprendre l'ésotérisme des boîtes quantiques. C'est lui qui a réalisé les premiers spectres laser records : « c'est de la boulette » ! Erwan Macé m'a apporté une aide précieuse en prenant en charge une bonne partie des

caractérisations de luminescence, particulièrement en dernière année quand j'étais un peu débordé...les interludes d'informatiques et sa bonne humeur constante ont été précieux.

Daniel Lemoine m'a aussi bien aidé en AFM et j'ai apprécié sa gentillesse et les discussions très ouvertes que nous avons eu ensemble.

Je remercie aussi Sylvie Robinet pour son aide lors des TP en première année...et pour les festoû-noz. Je n'oublie pas mes collègues de TP : Ahmed Kadiri, Doina Gordin, Erwann Delvat, Delia Cormos. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec Gérard Gouaisbaut et je me rappellerai toujours son style...

La « gente féminine » est rare au labo...mais peu de choses marcherai sans leurs contributions...je dois beaucoup à Françoise Thoumyre, Ghislaine Riaux et Karine Tavernier pour leur très grande gentillesse et leur écoute attentive. Je retiens les petites pauses thé & gâteaux (faits maison !), les organisations de soirées pour souder les membres du labo, les discussions et l'aide variée qu'elles m'ont apportée.

Les autres membres du labo m'ont aussi aidé de diverses manières au cours de mon passage au LENS : Jacky Even, Christophe Labbé, Nicolas Mouchet, Jean-Philippe Burin, Abdallah Sakri, Frédéric Grillot, Rozenn Piron, Laurent Joulot, Thomas Batte, Jean-Claude Chabreyron, Michel Jullière, Yannick Cudennec...

Je n'oublierai pas mes collègues et amis thésards...: Vivien Verbrugge, Charly Platz, Patrice Miska, Maud Gicquel, Christophe Levallois, Charles Cornet, Kiril Veselinov, Ibrahim Alghoraibi, Estelle Homeyer, François Doré...

J'ai particulièrement apprécié l'aide de Kiril durant mes dernières semaines de rédaction, qui m'a accompagné lors de nombreuses nuits blanches aux derniers « jours » de la rédaction...et j'ai passé des très bons (et nombreux) moments avec vous tous...pour ceux qui n'ont pas fini, bon courage...

Enfin, je tiens à témoigner de ma plus grande gratitude envers mes proches, qui ont toujours été présents...Mon Emilie bien sûr, qui m'a supporté (dans les deux sens du terme) tout au long de cette thèse ; ma Manman, José, Daniel, mes Mémés et Pépés, mes chats... Je remercie aussi mon cher Vincent (ndlr : Laurent des Vosges, GM), avec qui nous avons conversé d'interminables heures au téléphone...qui ma aidé et conseillé. Mes amis : Marie, Eric Shadok, The Laurette, Nadine, Tamieux...

Philippe Caroff, 22 novembre 2005

*A Emilie...*



---

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	<b>vii</b>
<b>1 Intérêts des boîtes quantiques, état de l'art et modèles de croissance</b>	<b>1</b>
1.1 Définition et Propriétés des BQs . . . . .	2
1.2 Avantages des BQs pour les applications lasers . . . . .	4
1.3 Spécificités des BQs dans les lasers pour les télécommunications optiques . . . . .	7
1.4 Etat de l'art de la croissance des BQs dans le système In(Ga)As/GaAs . . . . .	9
1.4.1 Introduction . . . . .	9
1.4.2 Epaisseur critique de transition 2D/3D et évolution des BQs en fonction des conditions de croissance . . . . .	10
1.4.3 Formation de BQs InAs sur surfaces de hauts indices . . . . .	12
1.4.4 Encapsulation des BQs et propriétés optiques . . . . .	14
1.4.5 Empilement de plusieurs plans et influence de l'espaceur . . . . .	15
1.5 Etat de l'art dans le système InAs/InP . . . . .	15
1.5.1 Evolution de la forme des nanostructures sur InP(001) . . . . .	15
1.5.2 Empilement de BQs et fils quantiques . . . . .	17

1.5.3	Echanges Arsenic/Phosphore . . . . .	17
1.5.4	Croissance sur InP(113)B : Résultats obtenus précédemment au laboratoire . . . . .	19
1.6	Modèles de Croissance . . . . .	20
1.6.1	Introduction . . . . .	20
1.6.2	Modèle de Tersoff . . . . .	21
1.6.3	Modèle de Seifert . . . . .	25
1.6.4	Modèles plus avancés . . . . .	26
1.6.5	Mécanismes d'auto-limitation en taille . . . . .	28
1.7	Conclusion . . . . .	30
<b>2</b>	<b>Techniques Expérimentales</b>	<b>31</b>
2.1	Elaboration par Epitaxie par jets moléculaires . . . . .	31
2.1.1	Introduction et principe . . . . .	31
2.1.2	Particularités du bâti d'épitaxie utilisé pour ce travail au LENS . . . . .	32
2.2	Outil d'étude de la croissance <i>in situ</i> : le RHEED . . . . .	34
2.2.1	Utilisation du RHEED pour la croissance 2D . . . . .	34
2.2.2	Transition 2D-3D et croissance 3D . . . . .	36
2.3	Microscopie à Force Atomique . . . . .	38
2.3.1	Principe . . . . .	38
2.3.2	Utilisation en mode contact . . . . .	39
2.3.3	Utilisation en mode Non-contact . . . . .	40
2.3.4	Pointes AFM utilisées . . . . .	41
2.3.5	Effets de convolution avec la pointe . . . . .	41
2.3.6	Echantillonnage numérique . . . . .	43
2.3.7	Dérive en cours de mesure et distorsions des BQs . . . . .	44

2.3.8	Utilisation de logiciels de traitement d'image . . . . .	44
2.4	Microscopie électronique en transmission . . . . .	47
2.5	Photoluminescence Continue . . . . .	49
2.5.1	Introduction et principe . . . . .	49
2.5.2	Banc expérimental . . . . .	49
2.5.3	Caractéristiques d'un spectre de Photoluminescence . . . . .	50
2.5.4	Photoluminescence d'un puits quantique et de BQs . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Evolution des boîtes quantiques en fonction des paramètres de croissance</b>	<b>53</b>
3.1	Etude de l'épaisseur critique par RHEED . . . . .	53
3.1.1	Introduction . . . . .	53
3.1.2	Etude expérimentale . . . . .	54
3.1.3	Influence de la couche tampon sur l'EC . . . . .	56
3.1.4	Evolution de l'EC en fonction de la température de croissance . . . . .	57
3.1.5	Discussion et interprétation . . . . .	58
3.2	Etude du flux d'Arsenic . . . . .	60
3.2.1	Introduction . . . . .	60
3.2.2	Croissance des échantillons . . . . .	60
3.2.3	Propriétés structurales par AFM . . . . .	62
3.2.4	Propriétés optiques des BQs en fonction du flux d'As <sub>2</sub> . . . . .	68
3.3	Evolution des BQs en fonction de l'épaisseur déposée . . . . .	70
3.3.1	Evolution à fort flux d'As <sub>2</sub> . . . . .	70
3.3.2	Evolution à faible flux d'As <sub>2</sub> . . . . .	71
3.4	Conclusions . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Méthodes de contrôle de la longueur d'onde d'émission</b>	<b>79</b>

4.1	Introduction . . . . .	79
4.2	Procédures « Double Cap » InP/InP et InP/Q1,18 . . . . .	80
4.2.1	Principe du « Double Cap » . . . . .	80
4.2.2	Caractérisation des BQs DC . . . . .	83
4.3	Procédures « Double Cap » Quaternaires . . . . .	86
4.3.1	Effets de l'AC après le premier cap en Q1,18 . . . . .	86
4.3.2	Application de la procédure DC au Q1,08 . . . . .	99
4.3.3	Application de la procédure DC aux BQs « optimisées » sur Q1,18 et Q1,08 . . . . .	101
4.4	Conclusion . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Empilements des boîtes quantiques</b>	<b>107</b>
5.1	Introduction . . . . .	107
5.2	Etude de l'empilement de BQs SC InP et DC InP/InP . . . . .	108
5.2.1	Croissance des échantillons . . . . .	109
5.2.2	Evolution de l'EC au cours de l'empilement SC InP et DC InP/InP	109
5.2.3	Etude de l'empilement SC InP et DC InP/InP par MET . . . . .	112
5.3	Propriétés optiques des empilements DC InP/InP et InP/Q1,18 . . . . .	114
5.3.1	Propriétés optiques des empilements de BQs SC et DC InP/InP . .	114
5.3.2	Propriétés optiques des empilements de BQs DC InP/Q1,18 . . . .	116
5.3.3	Influence de l'épaisseur de l'espaceur . . . . .	117
5.4	Etude de l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 à flux d'As <sub>2</sub> standard . . .	118
5.4.1	Croissance des échantillons . . . . .	118
5.4.2	Propriétés optiques de l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 à flux d'As <sub>2</sub> standard . . . . .	118
5.4.3	Propriétés structurales des empilements de BQs DC Q1,18/Q1,18 . . . . .	119

---

5.5	Etude de l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 à faible flux d'As <sub>2</sub> . . . . .	128
5.5.1	Etude du dernier plan non recouvert . . . . .	129
5.5.2	Propriétés optiques des empilements de BQs DC Q1,18/Q1,18 à faible flux d'As <sub>2</sub> . . . . .	132
5.6	Conclusion . . . . .	141
<b>6</b>	<b>Lasers</b>	<b>143</b>
6.1	Introduction . . . . .	143
6.2	Description des structures lasers . . . . .	143
6.3	Lasers DC InP/Q1,18 . . . . .	144
6.4	Lasers DC Q1,18/Q1,18 . . . . .	148
6.5	Lasers DC Q1,18/Q1,18 à faible débit d'AsH <sub>3</sub> . . . . .	151
6.6	Bilan et discussion . . . . .	154
	<b>Conclusion</b>	<b>157</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>



---

# Introduction

La société actuelle est entrée dans l'ère des technologies de l'information et de la communication (TIC). Cette évolution entraîne une pression accrue sur le développement des moyens technologiques permettant le transport des données numériques (voix, images, fichiers) à vitesse et débit toujours plus élevés. Pour les transmissions à grande distance et quand la quantité de données est importante, la transmission par fibre optique s'est imposée.

Les télécommunications optiques s'appuient sur les matériaux semiconducteurs III-V qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques (lasers, photodétecteur, modulateur, amplificateurs). Les réalisations actuelles sont le fruit des progrès réalisés par les méthodes de croissance par épitaxie. En effet, les composants optoélectroniques, tout d'abord réalisés à partir de matériaux massifs (3D), sont désormais obtenus par l'hétéroépitaxie de couches de faibles épaisseurs. Cette réduction de l'une des dimensions a donné naissance aux puits quantiques (PQs). Etant donné le confinement quantique des porteurs selon la direction de croissance, les composants à base de PQs ont conduit à une première révolution technologique. Un exemple de l'essor des lasers à semiconducteurs est illustré par l'utilisation de lasers à PQs, à très bas coût de production, dans les applications domestiques (lecteurs/graveurs de CD, DVD). Une partie des recherches actuelles vise à surpasser les performances des composants à base de PQs pour les télécommunications optiques par l'emploi de boîtes quantiques. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de former des objets dont les dimensions sont limitées à seulement quelques nanomètres dans les trois directions de l'espace, et ce de manière parfaitement contrôlée. Les porteurs de charges subissent dans ces objets un confinement quantique suivant les trois directions de l'espace, et sont donc appelés Boîtes Quantiques (BQs). Leurs niveaux d'énergies sont discrets, ce qui leur vaut parfois l'appellation d'atomes artificiels. Il est possible de former ces objets en épitaxie par jets moléculaires suivant le mode de croissance Stranski-Krastanow,

qui donne lieu à une croissance de BQs auto-organisées. Ce mode est basé sur la croissance d'un matériau fortement désaccordé ( $\Delta a/a > 2\%$ ). La formation des BQs résulte de la relaxation élastique conduisant à une diminution de l'énergie élastique emmagasinée lors du dépôt de ce matériau.

Les BQs sont des candidats sérieux pour supplanter les PQs dans les applications optoélectroniques au cours des prochaines années. Cependant, l'utilisation des BQs dans les applications optoélectroniques nécessite un très bon contrôle des dimensions, de la dispersion des tailles et éventuellement du positionnement des BQs dans la matrice semiconductrice. Les premiers travaux portant sur la croissance des BQs, dans les années 1990, ont montré la difficulté à contrôler précisément leurs caractéristiques tant structurales qu'optiques. Depuis quelques années néanmoins des progrès importants sur la croissance des BQs ont été réalisés. La majorité des études de croissance portent sur le système InAs/GaAs. Dans ce système, l'obtention de lasers à BQs présentant des performances accrues par rapport aux lasers à PQs a été démontrée. En particulier des densités de courant au seuil très faibles et une insensibilité de ce paramètre avec la température ont été reportées. Néanmoins, la longueur d'onde d'émission laser est pour l'instant limitée à  $1,3 \mu\text{m}$ . Or la gamme de longueur d'onde principalement utilisée en télécommunications optiques est située autour de  $1,55 \mu\text{m}$  (minimum d'atténuation des fibres optiques). Les BQs d'InAs formées sur InP permettent d'atteindre cette longueur d'onde. La croissance dans ce système est cependant moins bien maîtrisée que dans le système de référence InAs/GaAs.

A l'heure actuelle, les BQs formées sur InP(001) présentent des dimensions importantes et une forte dispersion en taille. Il a été montré que la croissance sur des substrats de hauts indices, comme InP(113)B favorise la formation de BQs de taille réduite, en forte densité et avec une dispersion plus faible que sur InP(001).

Le but de l'étude décrite dans ce manuscrit est l'optimisation de la croissance des BQs InAs/InP élaborées sur substrat (113)B pour les applications laser. L'objectif final est l'obtention de lasers à BQs, émettant à  $1,55 \mu\text{m}$  et présentant les performances des lasers à BQs InAs/GaAs. Nous avons donc cherché à accroître la densité, à réduire la taille et la dispersion des BQs InAs/InP.

Dans un premier chapitre, les principaux résultats reportés dans la littérature concernant la formation de BQs par la méthode dite de Stranski-Krastanow sont présentés. Une synthèse des résultats sur la formation des BQs InAs/GaAs et InAs/InP constitue la première partie de ce chapitre. Il est complété par une présentation du modèle cinétique de formation qui permet aujourd'hui de décrire au mieux les résultats expérimentaux. Une

---

description des dispositifs expérimentaux utilisés durant cette étude est située dans le chapitre 2.

La présentation des résultats expérimentaux commence au chapitre 3. En premier lieu, l'épaisseur critique de formation des BQs est déterminée par RHEED en fonction de la température du substrat. Cette étude permet une meilleure compréhension des phénomènes existants lors de la nucléation des BQs. Ensuite l'optimisation de la croissance de BQs en fonction du flux d'arsenic et de la quantité déposée est reportée. Nous montrons que l'effet du flux d'arsenic, souvent faible dans le système InAs/GaAs, est d'une grande importance durant la formation des BQs sur InP (113)B. L'emploi de faible flux d'arsenic permet d'améliorer fortement les caractéristiques structurales et optiques des BQs.

La réalisation de lasers pour les télécommunications optiques nécessite un contrôle précis de la longueur d'onde d'émission des BQs pour atteindre  $1,55 \mu\text{m}$ . Une méthode basée sur la croissance de la couche tampon en deux étapes (Double Cap) a été développée au laboratoire durant une thèse précédente. Elle permet un contrôle fin de la longueur d'onde d'émission mais conduit à la formation de couches d'InP dans la zone active des lasers, nuisibles à leurs performances. Dans le chapitre 4, nous présentons une étude visant à modifier la procédure double cap pour éliminer les couches d'InP. Nous montrerons que la nouvelle méthode, après optimisation, permet un contrôle aussi précis que le procédé double cap initial.

Le chapitre 5 porte sur la réalisation d'empilement de plans de BQs. L'instabilité de la surface d'InP (113)B est favorable à la formation de BQs de faible dimension et en grande densité sur InP. Cependant elle pose des problèmes lors de la réalisation d'empilements. Pourtant l'obtention d'empilements de BQs est une étape obligatoire avant la réalisation de lasers présentant de bonnes performances. L'empilement de différents types de BQs a été étudié en combinant le RHEED, la microscopie à force atomique, la photoluminescence et la microscopie électronique à transmission. Pour les échantillons réalisés dans les conditions optimisées, une bonne organisation des BQs suivant les directions de déformation facile est obtenue.

Dans le dernier chapitre, nous concluons ce travail par la présentation des performances des lasers comportant des BQs obtenues dans différentes conditions de croissance. Une corrélation nette est observée entre les optimisations des BQs et les performances des lasers. Finalement, nous présentons les caractéristiques d'un laser après optimisation de l'ensemble des paramètres de croissance qui présente des performances comparables aux meilleurs lasers à BQs réalisés sur substrat GaAs.



---

---

# CHAPITRE 1

---

## Intérêts des boîtes quantiques, état de l'art et modèles de croissance

La croissance de boîtes quantiques (BQs) à semiconducteurs a fait l'objet de très nombreux travaux depuis les années 1990. Ces travaux ont permis de déterminer l'évolution des caractéristiques de ces nano-objets en fonction des conditions de croissance. En parallèle des développements expérimentaux, des modèles ont été élaborés pour expliquer les mécanismes de formation et de croissance de ces BQs. Les modèles, à ce jour, ne parviennent pas à donner une explication unifiée de l'ensemble des phénomènes observés expérimentalement. Pour les BQs III-V, le système InAs/GaAs constitue la référence. Le système InAs/InP est cependant important pour les applications en télécommunications optiques. L'obtention de BQs dans ce système reste difficile. En effet, dans le système InAs/InP, les études de croissance ne permettent pas toujours de donner des tendances claires sur l'évolution des BQs en fonction des paramètres de croissance, notamment du fait de la diversité des formes obtenues.

Nous présenterons dans ce chapitre une introduction aux propriétés physiques des BQs et leurs intérêts pour les applications optoélectroniques, en insistant plus particulièrement sur les lasers pour les télécommunications optiques. Ensuite nous ferons l'état de l'art de la croissance des BQs dans le système de référence InAs/GaAs. Une synthèse des résultats de croissance obtenus dans le système InAs/InP sera ensuite présentée. Enfin les évolutions

des BQs selon les conditions de croissance seront discutées en fonction de modèles de croissance issus de la littérature.

## 1.1 Définition et Propriétés des BQs

Dans un semiconducteur massif les porteurs peuvent se déplacer suivant les trois directions de l'espace. Il possède une structure de bandes d'énergies comportant une dispersion dans ces trois directions. Dans le cas d'un semiconducteur massif, on observe que la den-

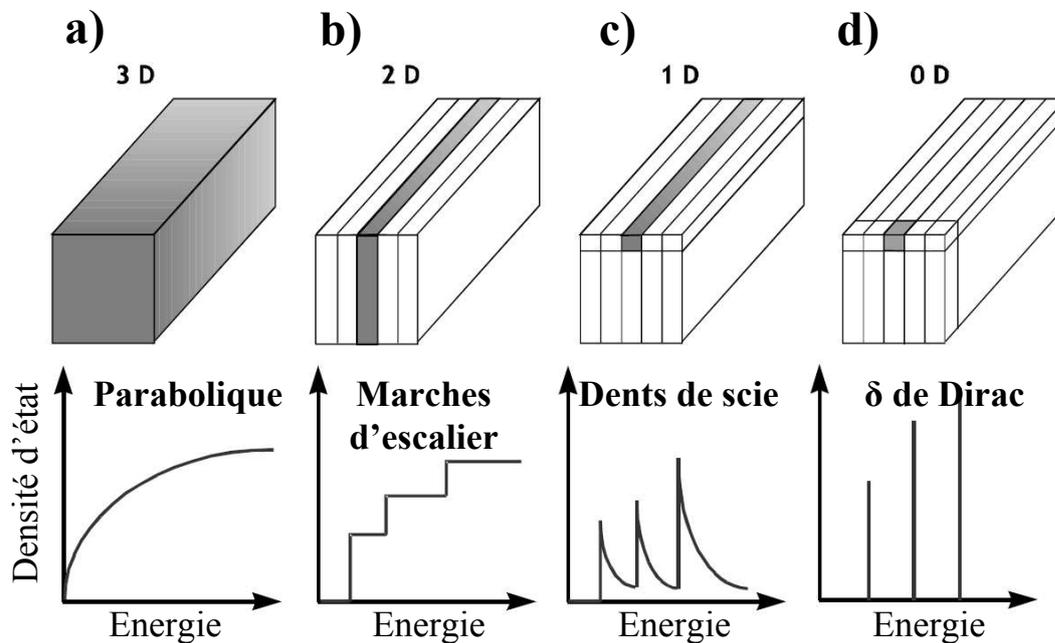


FIG. 1.1 – Représentation schématique de la réduction de la dimensionnalité à partir du cristal massif (3D), d'un confinement bidimensionnel (2D), unidimensionnel (1D) et 0-dimensionnel (0D) pour la BQs. Les courbes correspondantes montrent l'effet accru des effets de quantification sur la densité d'état  $D(E)$ . Dans les formules,  $m^*$  est la masse effective,  $\hbar$  la constante de Planck réduite,  $H$  la fonction de Heavyside, et  $\delta$  la distribution de Dirac.

sité d'état prend une forme en racine carrée de  $E$  (figure 1.1 (a)). Un puits quantique (PQ) est constitué d'une couche nanométrique d'un semiconducteur de faible énergie de bande interdite insérée dans un semiconducteur de plus grande énergie de bande inter-

dite. Dans ce cas les électrons subissent un effet de confinement quantique suivant une direction. Dans la direction de croissance ils ne peuvent plus se déplacer librement. Le système est dit 2D. Ce confinement quantique conduit à une modification de la densité d'état, qui prend une forme dite en « marches d'escalier », comme reporté sur la figure 1.1 (b). La position en énergie des marches peut être modifiée en jouant sur l'épaisseur du puits. La Boîte Quantique (BQ) est une extension des idées développées pour les puits quantiques. Elle consiste en l'insertion d'une « petite boîte » d'un semiconducteur A dans la matrice d'un semiconducteur B. Les porteurs subissent alors un confinement dans les trois directions de l'espace et ne possèdent donc plus de dispersion. Le système est alors dit 0D. La densité d'état prend la forme de pics de Dirac. Elle est alors proche de celle observée dans les atomes. Elle est illustrée sur la figure 1.1 (d). Aussi, les BQs, constituées de quelques milliers d'atomes, sont parfois appelées « atomes artificiels » car elles permettent de retrouver la même densité d'état qu'un atome. Par rapport aux atomes, l'un des avantages des BQs est la possibilité de contrôler leur énergie d'émission par le contrôle des dimensions. Au-delà de l'analogie, les BQs possèdent des caractéristiques distinctes des atomes. En particulier, les électrons des BQs subissent un couplage avec leur environnement cristallin. Ce couplage peut faire intervenir les phonons du réseau ou des interactions électrostatiques entre les électrons d'une BQ et ceux du cristal environnant (effet Auger à forte concentration de porteurs, effet à N corps ...).

Des études de micro-photoluminescence ( $\mu$ -PL) et de microscopie optique en champ proche (SNOM) sur des BQs uniques, isolées par des étapes technologiques, ont montré à basse température que l'émission des BQs présente une largeur de raie très faible comme prévue pour ces « super atomes » (figure 1.2 (a)). Par contre la figure 1.2 (b) montre qu'à plus haute température, les raies s'élargissent pour atteindre une dizaine de meV à température ambiante. Cet effet s'interprète comme une conséquence du couplage électron-phonon des porteurs situés dans les BQs et des effets à N corps (interaction coulombienne entre porteurs de charges). Cet élargissement homogène, important à température ambiante, marque une différence entre les BQs et les atomes. La notion d'« atome artificiel » correspond donc à une analogie simplificatrice.

De plus, dans les systèmes comportant un nombre important de BQs, leur dispersion en taille conduit à un élargissement important des pics de photoluminescence (PL). Cet élargissement dit inhomogène, dépend du nombre de BQs et surtout de la technique de fabrication. Une illustration expérimentale de l'élargissement inhomogène est présentée sur la figure 1.3.

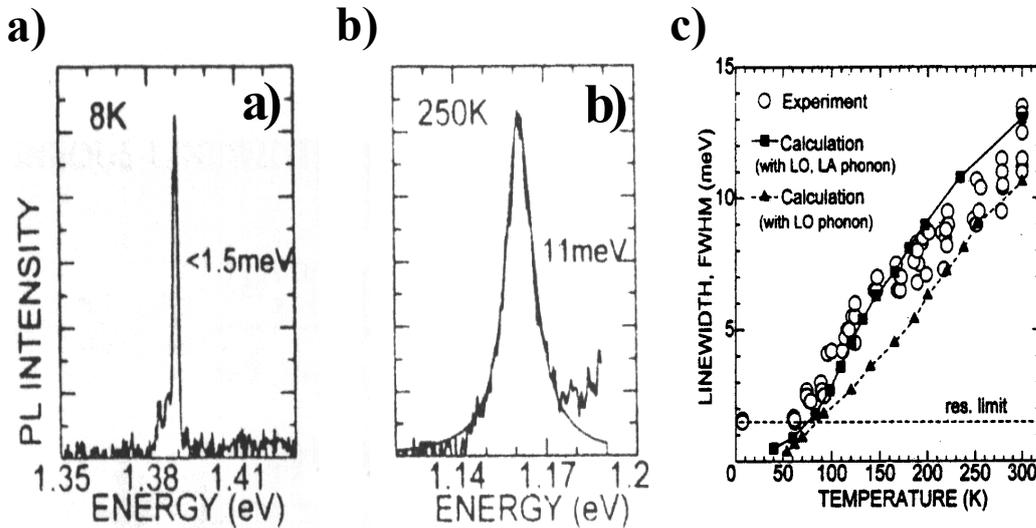


FIG. 1.2 – Spectres de PL d'une BQ unique obtenue par SNOM à 8K (a) et 250 K (b) et évolution de la largeur de raie homogène du signal de luminescence en fonction de la température. D'après [1].

Classiquement, la largeur de raie de PL est de l'ordre de 30 à 50 meV pour des BQs réalisées par épitaxie par jets moléculaires. Il est donc très supérieur à l'élargissement homogène.

## 1.2 Avantages des BQs pour les applications lasers

Les conséquences principales de la forme de la densité d'état des BQs sur les propriétés physiques des structures lasers sont, d'une part, une réduction de la densité de courant de seuil, et d'autre part, une faible sensibilité à la température.

Pour obtenir l'émission d'un laser à puits quantiques en semiconducteur, il faut inverser la population entre la bande de valence et de conduction. Ceci est donné par la condition de Bernard-Durafour : l'écart entre les pseudo-niveaux de Fermi doit être supérieur à la valeur de la bande interdite. Le seuil de transparence définit le moment où le taux

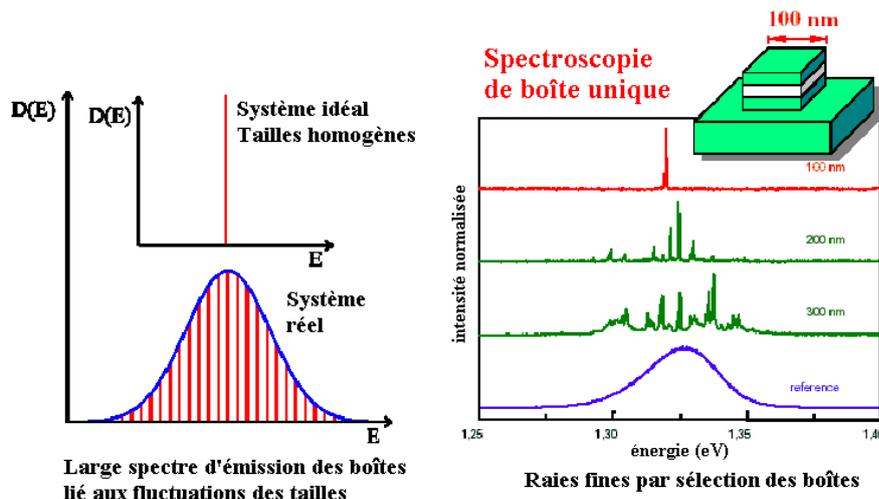


FIG. 1.3 – Spectres de PL à basse température réalisés sur un nombre variable de BQs (d), mettant en évidence la dispersion des dimensions des BQs conduisant à une largeur inhomogène de luminescence. D'après [2].

d'occupation du bas de la bande de conduction devient supérieur à celui du haut de la bande de valence. A partir de ce seuil, l'inversion de population est atteinte, l'émission stimulée devient prépondérante et l'émission laser est possible. La figure 1.4 compare le remplissage des bandes d'une structure caractérisée par une densité d'état en Dirac (BQs) avec celui d'une structure caractérisée par une densité d'état en « marches d'escalier » (PQs). On remarque sur la figure 1.4 (a) que le seuil de transparence est atteint avec une seule paire électron-trou pour les BQs, alors qu'un nombre plus grand de porteurs est nécessaire pour les PQs. Ainsi, le courant à la transparence dans un laser à BQs est faible en comparaison à celui d'un laser à PQs.

Au-delà de la transparence (figure 1.4 (b)), les paires électrons-trous dans les BQs se retrouvent principalement sur les niveaux fondamentaux. La courbe de gain présente une forme gaussienne. Par contre dans les PQs, les porteurs se répartissent sur des bandes d'énergie. Le gain différentiel, définissant l'efficacité avec laquelle le gain va augmenter avec le nombre de porteurs injectés, est donc plus important dans le cas d'un laser à BQs que dans un laser à PQs. On peut également prédire que les densités de courant au seuil seront faibles pour les lasers à BQs. L'influence de la dimensionnalité sur l'amélioration du courant de seuil a été démontrée expérimentalement. Une densité de courant de seuil record de  $26 \text{ A/cm}^2$  a été obtenue pour un laser à BQs par Liu et coll. [4] en 2000, pour

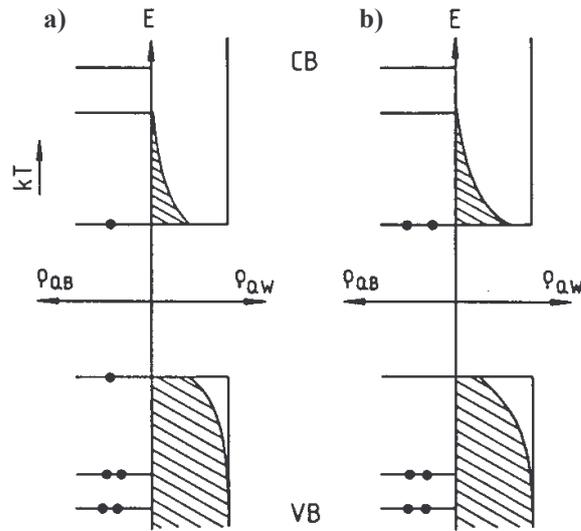


FIG. 1.4 – Densité d'état de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB) pour le système 2D idéal ( $\rho_{QW}$ ) et le système 0D idéal ( $\rho_{QD}$ ) au seuil de transparence (a) et au-delà du seuil (b). La densité des états occupés correspond pour les PQs et les BQs respectivement aux zones hachurées et aux points. D'après [3].

des BQs insérées dans un puits quantique (Dot in a WELL ou DWELL). Cette valeur est inférieure aux plus faibles densités de courant de seuil actuelles des meilleurs lasers à puits quantiques.

Un autre aspect important des lasers à semiconducteur est la variation de leur courant de seuil avec la température. On utilise pour décrire cette évolution la notion de température caractéristique, notée  $T_0$ . L'expression suivante définit cette température caractéristique :

$$j_{th} = j_{th0} \cdot e^{T/T_0} \quad (1.1)$$

Plus  $T_0$  est élevé, moins la densité de courant de seuil varie ( $j_{th0}$ ) avec la température. Une valeur de  $T_0$  infinie correspond à une insensibilité de la densité de courant de seuil avec la température. D'après les calculs théoriques de Arakawa et coll. [5], la réduction de la dimensionnalité d'un système permettrait de réduire la variation du courant de seuil avec la température. L'insensibilité du courant de seuil à la température a deux origines distinctes : la séparation des niveaux d'énergie d'une part, et la localisation spatiale des porteurs d'autre part. La continuité des états d'énergie dans les bandes pour un laser à PQs rend ses caractéristiques, notamment son courant de seuil, très sensibles à la température. Puisque les porteurs ont accès à un continuum d'état, leur distribution parmi

ces états change en fonction de la température. La population des niveaux, et donc le gain, sont alors dépendants de la température. Dans un laser à BQs au contraire, si la séparation énergétique entre les niveaux est plus grande que l'intervalle énergétique sur lequel la fonction de population varie ( $\propto k_B.T$ ), la population des niveaux ne change pas en fonction de la température. Par conséquent, la courbe de gain ne varie pas et les performances du laser sont insensibles à la température. De plus, dans un matériau massif, lorsque la température est augmentée, les porteurs acquièrent une énergie qui les rend mobiles et augmente la probabilité qu'ils rencontrent des centres de recombinaison non radiatives. Ces pertes de paires électron-trou, par recombinaisons non radiative, induisent une augmentation du courant de seuil. Pour un PQ, l'effet est partiellement réduit puisque la mobilité des porteurs est limitée à des déplacements latéraux dans le plan. Les BQs se comportent comme des pièges tridimensionnels pour les porteurs, localisant les porteurs dans un espace réduit. Elles procurent donc une relative immunité aux phénomènes non radiatifs et par conséquent une stabilité accrue de la densité de courant de seuil vis-à-vis de la température.

Expérimentalement, une valeur infinie de la température caractéristique  $T_0$  dans les lasers à BQs n'est obtenue qu'aux températures inférieures à 100K environ [6], [7]. Pour des températures supérieures, la valeur de  $T_0$  se réduit considérablement. Ce comportement s'explique par une séparation insuffisante des états fondamentaux et excités dans les BQs. Lorsque la température augmente, les niveaux excités se peuplent thermiquement. Ceci conduit à une variation de la courbe de gain. De plus, il a été observé à plus haute température, que les porteurs peuvent être ré-émis dans les barrières et se recombiner non radiativement sur des défauts.

### 1.3 Spécificités des BQs dans les lasers pour les télécommunications optiques

La transmission d'information dans les fibres optiques s'effectue par modulation de l'intensité lumineuse à l'entrée de la fibre. Cette modulation peut être externe, en sortie du laser, ou directe, par modulation du courant d'injection. Pour permettre une modulation directe à haute fréquence (plusieurs Ghz), le gain différentiel doit être important. Comme nous l'avons dit précédemment, le gain différentiel est plus important dans les BQs. Celui-ci intervient directement dans l'expression de la fréquence de relaxation des oscillations, qui caractérise la réponse fréquentielle d'une structure. Une forte valeur du gain différentiel

augmente la fréquence de relaxation et, par la même, la bande passante de modulation à -3dB.

En raison de la dispersion chromatique des fibres optiques, il est important dans un système de télécommunications optiques que la raie d'émission du laser soit la plus pure spectralement possible. Un élargissement spectral conduit à une diminution importante de la longueur maximale de transmission. La modulation directe donne lieu à un élargissement spectral de la raie laser. Cet élargissement est relié au facteur de Henry  $\alpha_H$ , dont l'expression est :

$$\alpha_H = \frac{\partial n_r / \partial N}{\partial n_i / \partial N} \quad (1.2)$$

L'équation 1.2 montre que ce facteur reflète le couplage existant entre la partie réelle ( $n_r$ ) et imaginaire ( $n_i$ ) de l'indice de réfraction du milieu. La variation du gain, suite à une variation du nombre de porteurs  $N$  injectés, conduit à une variation de l'indice de réfraction selon la relation de Kramers-Krönig. Cette modification de l'indice change la phase du mode optique de la cavité et la longueur d'onde d'émission laser. L'émission laser se produit au maximum du gain spectral. Pour les lasers à PQs, les courbes des indices  $n_r$  et  $n_i$  en fonction de la fréquence ne sont pas symétriques et  $\alpha_H$  n'est pas nul. Il s'en suit un élargissement spectral  $\Delta\nu$  de la raie d'émission laser selon l'équation :

$$\Delta\nu = h\nu \frac{1 + \alpha_H^2}{4\pi\tau_{ph}^2 P_S} \quad (1.3)$$

Où  $\tau_{ph}$  est le temps de vie du photon dans la cavité et  $P_S$  la puissance de sortie du laser. Dans le cas des BQs, la forme Gaussienne de la courbe de gain, centrée sur une valeur d'énergie indépendante de la densité de porteurs, permet d'obtenir un facteur de Henry théoriquement nul. Des études expérimentales ont démontré une diminution du paramètre de Henry dans les lasers à BQs. Dans l'expérience de Saito et coll. [8] dans le système InAs/GaAs, la modulation directe à 1 Ghz d'un laser à PQs entraîne un élargissement des raies laser avec le taux de modulation. Par contre aucun élargissement n'est observé dans le cas du laser à BQs pour le même taux de modulation. Dans le système InAs/InP, la diminution du facteur de Henry est aussi démontrée. En effet, un élargissement très faible de la raie laser (0,01 nm) à une modulation directe de 2,5 Ghz a été mesuré pour des BQs [9]. Enfin, Bhattacharya et coll. [10] ont obtenu très récemment une modulation directe à 24,5 Ghz pour un laser In(Ga)As/GaAs émettant à 1  $\mu\text{m}$  avec une injection tunnel. Le facteur de Henry  $\alpha_H$  de cette structure est quasiment nul.

Nous venons de présenter les avantages des BQs par rapport aux PQs dans l'application laser. Pour que ces avantages soient effectifs, les structures lasers requièrent des caractéristiques précises pour les BQs. Pour l'application laser, les BQs doivent présenter

une taille moyenne compatible avec la longueur d'onde visée, une densité maximale et une faible dispersion des dimensions verticales et latérales. Les BQs doivent être exempts de défauts structuraux étendus (dislocations), afin de garantir des propriétés optiques optimales.

## 1.4 Etat de l'art de la croissance des BQs dans le système In(Ga)As/GaAs

### 1.4.1 Introduction

La formation des BQs suivant le mode « Stranski-Krastanow » (SK) est basée sur l'hétéroépitaxie cohérente de deux matériaux présentant un désaccord paramétrique. En raison de la plus forte énergie de surface du substrat, la croissance des premières monocouches (MC) du matériau déposé se fait de façon pseudomorphique (2D), formant une couche de mouillage (Wetting Layer : WL). Cependant le désaccord de maille entraîne une contrainte en compression et une accumulation d'énergie élastique dans la couche épitaxiée. A partir d'une certaine épaisseur de la WL, dite Epaisseur Critique (EC), il y a transformation spontanée du mode de croissance de 2D vers 3D avec formation de BQs (figure 1.5). Cette transformation permet de relaxer la contrainte et réduire l'énergie élastique. Le système de référence (In, Ga)As/GaAs(001) présente un désaccord maximum

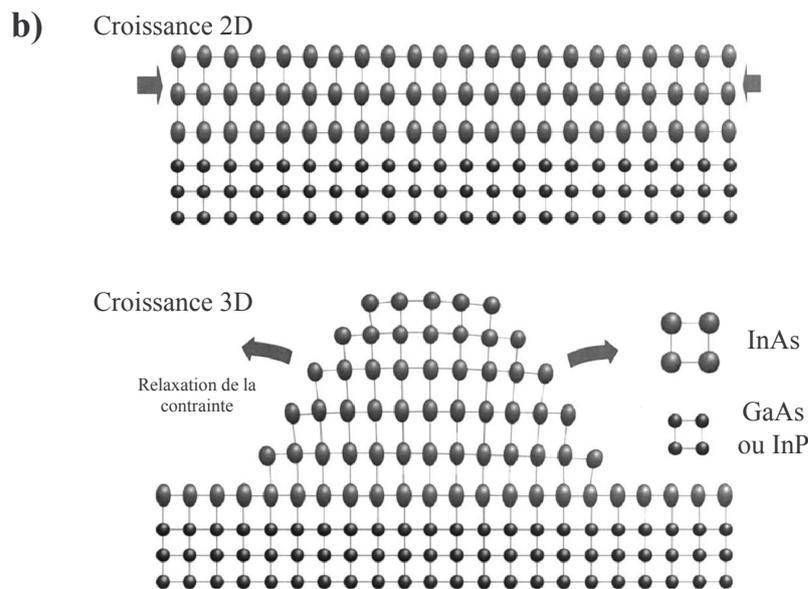


FIG. 1.5 – Transformation 2D/3D de la croissance : mode SK.

de 7,2 %. Il s'agit du système semiconducteur III-V le plus étudié tant au niveau de la croissance que de la modélisation. C'est pourquoi nous présentons l'état de l'art de la croissance de BQs dans ce système, avant de présenter le système InAs/InP.

### 1.4.2 Épaisseur critique de transition 2D/3D et évolution des BQs en fonction des conditions de croissance

Un premier point important dans la compréhension des mécanismes de formation des BQs est l'étape de nucléation. Lorsque l'épaisseur critique (EC) de transition 2D/3D est atteinte, la nucléation de BQs débute. La détermination de l'EC peut se faire de manière directe par des mesures *in situ* comme le RHEED, ou de manière indirecte par AFM ou par l'étude de l'émission de PL. Pour le système InAs/GaAs, la valeur de l'EC varie peu en fonction des conditions de croissance (température, vitesse, rapport V/III) dans leur gamme de valeurs conventionnelles ( $460^\circ\text{C} < T_{\text{substrat}} < 530^\circ\text{C}$ ,  $5 \cdot 10^{-6} < \text{flux d'As}_2 < 5 \cdot 10^{-5}$  torr,  $0,01 \text{ MC/s} < \text{vitesse de croissance} < 1 \text{ MC/s}$ ) [11]; elle reste fixe aux alentours de 1,8 MC [12], [13], [14], [15]. Par contre l'EC dépend fortement du désaccord de maille [16], [17]. Elle atteint 5 MC, par exemple, pour des BQs de  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{As}$  formées sur GaAs (001) [18]. Le désaccord de maille est alors de 3,5 %.

Cependant on peut noter qu'une augmentation de l'EC d'environ 0,5 MC a été reportée par certains auteurs en fonction de la température de croissance [17], [19], [20]. Ils ont interprété ce phénomène par des mécanismes d'alliage (intermixing) ou de ségrégation. Ceux-ci conduisent à une diminution de l'énergie élastique emmagasinée dans la WL, et retardent la transition 2D/3D.

Si l'EC reste relativement stable, les conditions de croissance (quantité déposée, température, vitesse) influent au contraire de manière très importante sur la densité et les dimensions des BQs. Dans les conditions de croissance conventionnelles, les BQs d'InAs/GaAs sont caractérisées par des dimensions latérales de 15 à 25 nm, des hauteurs de l'ordre de 5 nm, et une densité atteignant de  $1,0$  à  $2,0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [21]. Les dispersions en hauteur sont faibles, de l'ordre de  $\pm 10\%$ .

L'évolution couramment observée de la densité de BQs avec l'épaisseur déposée est illustrée par la figure 1.6, d'après Krzyzewski et coll. [22]. Les auteurs ont suivi par STM la croissance en fonction de la quantité d'InAs déposée. Après le dépôt d'une épaisseur correspondant à l'EC (1,66 MC dans ce cas), une très faible augmentation de l'épaisseur déposée de 0,05 MC, conduit à une très forte augmentation de la densité ([13], [24],[25]). Au-delà de 1,8 MC, la densité de BQs sature à  $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . D'après les travaux de Leon

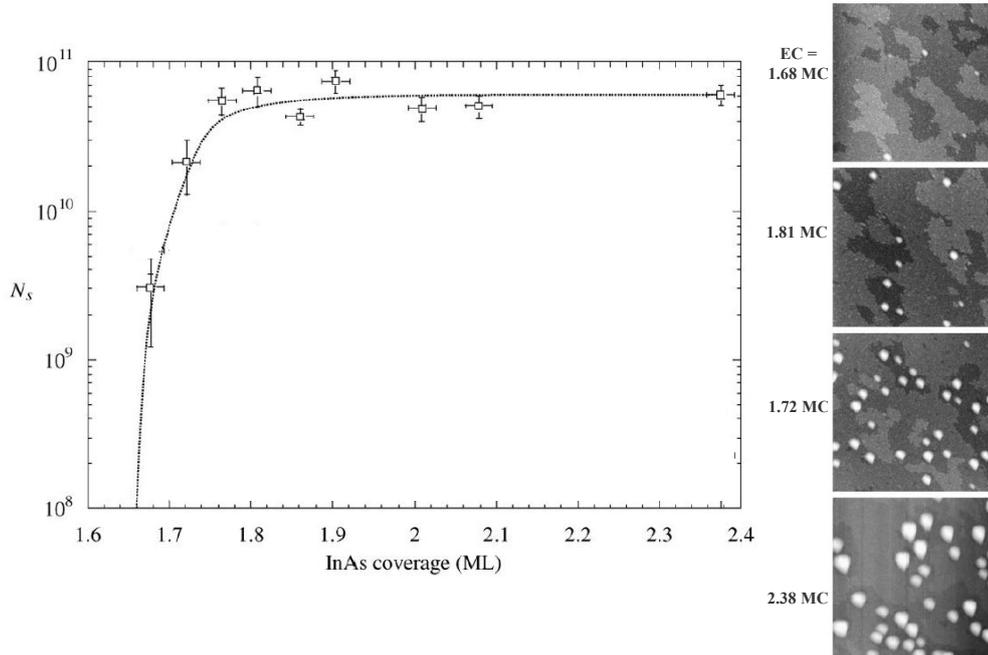


FIG. 1.6 – Evolution de la densité de BQs en fonction de l'épaisseur déposée (à gauche). Images STM (états pleins) de BQs d'InAs/GaAs en fonction de l'épaisseur déposée (à droite). D'après [23].

et coll. [26], la densité suit une loi d'échelle du type  $(\theta - \theta_c)^{1,75}$ , avec  $\theta$  l'épaisseur déposée et  $\theta_c$  épaisseur critique. Les dimensions latérales ont tendance à augmenter très vite avec l'épaisseur déposée durant la phase de nucléation, puis plus lentement. Au-delà de 3 MC, il peut y avoir apparition de BQs beaucoup plus grosses, relaxées plastiquement et une diminution de la densité.

L'augmentation de la température de croissance donne lieu à une diminution de la densité et à une augmentation des dimensions [12], [27]. L'évolution de la densité des BQs suit une loi de type Arrhenius avec la température [28], [29], [30]. Ce comportement a été expliqué dans le cadre du modèle de Seifert et coll. [28], par une augmentation de la longueur de diffusion des adatoms d'indium. La vitesse de dépôt d'InAs a une forte influence sur la densité et la dispersion en taille des BQs. Seifert et coll. [28], [31] ont montré que l'augmentation de la vitesse de croissance s'accompagne d'une augmentation de la densité, et une réduction des tailles. De plus J.M. Gérard [3] a montré, par des mesures de PL, que l'augmentation de la vitesse de dépôt conduit également à une réduction de la dispersion en taille. Elle se traduit par une plus faible largeur de raie du spectre de PL. Il a expliqué cet effet par des arguments cinétiques. Si la vitesse de croissance augmente,

la durée de la phase de nucléation des BQs est réduite. Les BQs se forment toutes au même moment, leur développement étant semblable, leurs dimensions sont proches et la dispersion en taille est réduite.

L'effet du flux d'As sur l'évolution de la densité et des dimensions a été étudié par de nombreuses équipes. La majorité des études réalisées par AFM ou STM montrent une augmentation de la densité et une diminution des dimensions quand la pression d'As (rapport V/III) est augmentée [32]. Des résultats de PL [27], montrent alors un décalage de l'énergie d'émission vers les hautes énergies, confirmant cette tendance pour des BQs encapsulées. Ce comportement est attribué à une diminution de la longueur de diffusion des adatoms d'In aux fortes pressions d'As<sub>2</sub> [27], [32]. Pour des très faibles valeurs du flux d'arsenic, E. Tournié et coll. [33], [34] ainsi que d'autres auteurs [35], [36], [37] ont montré que la transition 2D/3D peut être inhibée. La surface d'InAs pour ce mode de croissance présente alors une reconstruction [4x2] riche en indium.

### 1.4.3 Formation de BQs InAs sur surfaces de hauts indices

La formation de BQs a aussi été étudiée expérimentalement pour d'autres orientations de substrat. A partir d'observations par RHEED et photoluminescence, il a été montré que la croissance d'InAs donne lieu à la formation de BQs pour la croissance sur des substrats d'indices plus élevés tels que (11N)A et (11N)B (avec N = 2 à 5) [38]. Au contraire, la croissance d'InAs sur GaAs(110) [39] [40], (111)A [40] [38] [41] et (-1-1-1)B [42], donne lieu à une relaxation plastique par introduction de dislocations.

Une orientation d'importance particulière est l'orientation (113). Il s'agit de l'orientation employée dans ce travail pour réaliser des BQs sur substrat InP. Sur GaAs, la stabilité des surfaces (113) a longtemps été débattue. Il semble désormais que la surface (113)B soit considérée comme stable ([43], [44], [45]). Les deux surfaces (113)A et (113)B ont la même orientation, mais ne présentent pas le même arrangement atomique à la surface. L'existence d'une reconstruction de surface (8x1) sur GaAs(113)B dans des conditions de croissance riches en gallium a été observée. Dans des conditions riches en arsenic, elle évolue vers une surface ne présentant pas d'ordre à longue distance. Cette surface n'est pas instable, car elle ne subit pas de facettage ni d'ondulation (la surface reste plane), mais elle doit posséder une forte densité d'énergie de surface [44]. La stabilité de la surface (113)A est beaucoup plus discutée. Certains auteurs observent un facettage spontané de cette surface ([46]), alors que d'autres équipes considèrent cette surface comme stable [47].

Le dépôt d'InAs donne lieu à la formation de BQs, pour la surface GaAs(113)A [48], [39] comme pour GaAs (113)B [48], [39], [40]. La formation de BQs sur (113)B a été étudiée par STM *in situ* avec une résolution atomique [49]. La figure 1.7 montre les images STM de BQs sur GaAs(113)B en vue globale de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (a) et en résolution atomique (b) et (c). Ces BQs ont un seul plan de symétrie, selon  $(-110)$ , au contraire de l'orientation

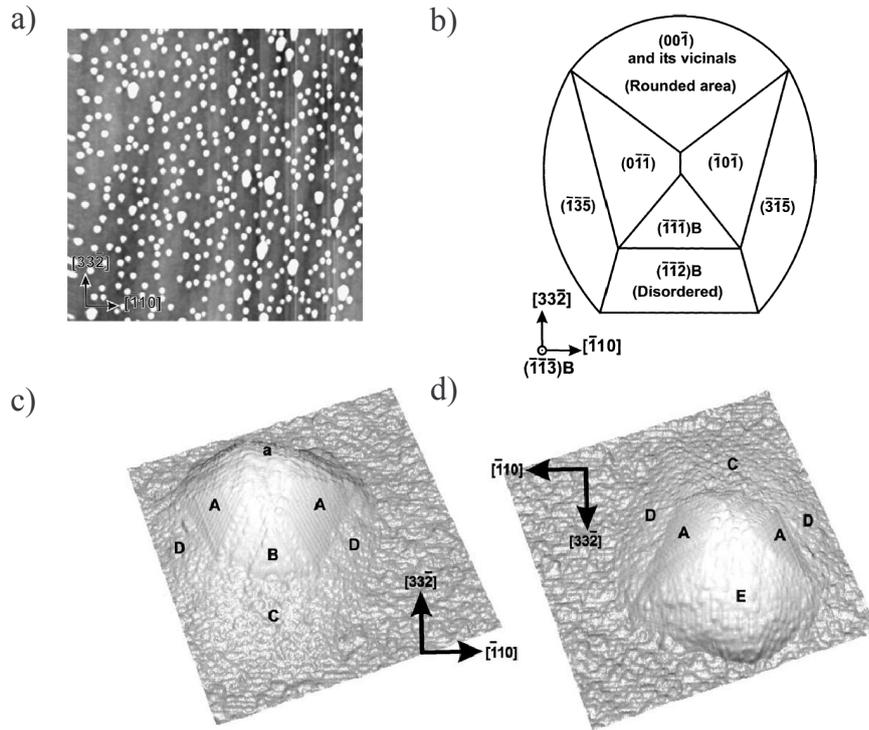


FIG. 1.7 – Images STM, obtenues avec un potentiel de  $-3\text{V}$  et un courant de  $0.1\text{nA}$ , sur des BQs sur GaAs(113)B en vue globale de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (a), et en résolution atomique (c) et (d). Modèle des facettes des BQs d'InAs/GaAs(113)B, dérivé des images STM (b). D'après [49]

(001). La figure 1.7 (b) illustre les facettes obtenues. Elles sont du type  $\{110\}$  et  $\{111\}$ . L'épaisseur critique de formation de ces BQs a été évaluée par STM à  $1,7 \text{ MC}$ , valeur proche de celle obtenue dans les mêmes conditions sur GaAs(001). La formation des BQs sur GaAs(113)B se déroule donc de la même manière que sur GaAs(001). Nous verrons dans la suite que les facettes de BQs sur GaAs(113)B sont identiques à celles observées pour les BQs sur InP(113)B. Un autre aspect remarquable de la surface (113)B est sa déformation anisotrope lors de la croissance d'une couche contrainte. Cet effet a conduit à une organisation marquée des BQs dans le plan [50], [51], [52]. Nishi et coll. [39] ont, de plus, montré que les BQs sur GaAs(113)B présentent une plus faible largeur à mi-hauteur de PL que les BQs formées dans les mêmes conditions sur GaAs(001).

#### 1.4.4 Encapsulation des BQs et propriétés optiques

Sans la croissance d'une couche d'encapsulation, l'efficacité des recombinaisons radiatives dans les BQs est fortement diminuée. Ceci implique que pour quantifier leur propriétés optiques, les BQs doivent être recouvertes.

Les mécanismes de recouvrement des BQs dépendent du champ de contrainte qu'elle induisent et des énergies de surface de la WL et des facettes. Le matériau GaAs ne mouille pas les BQs d'InAs aux températures de croissances classiques. Ceci est dû au fait que le flux arrivant à la surface arrive sur une surface comprenant des BQs et une couche de mouillage entre celles-ci. Plus une BQ est volumineuse, plus la relaxation de la contrainte sera importante et plus il sera difficile pour le matériau d'encapsulation de la recouvrir.

Les autres effets importants intervenant lors du recouvrement sont les phénomènes d'alliage (alloying, intermixing). Ces phénomènes sont dus au mélange des éléments III (In, Ga) entre les matériaux InAs et GaAs aux interfaces et lors du recouvrement. Les phénomènes de ségrégation (enrichissement du front de croissance en élément III) sont aussi présents. La procédure de recouvrement conduit généralement à une réduction de la taille des BQs affectant fortement leurs hauteurs et plus faiblement leurs diamètres.

Les BQs d'InAs/GaAs recouvertes simplement par du GaAs émettent autour de  $1 \mu\text{m}$  [53], [54]. Une part importante des travaux sur l'encapsulation des BQs d'InAs par de l'(In,Ga)As a pour but d'atteindre une longueur d'onde de télécommunications optiques de  $1,3 \mu\text{m}$ . Pour cela, il faut soit obtenir des BQs plus grosses (ou moins réduites lors de l'encapsulation) soit réduire la contrainte subie dans la BQ par la couche de recouvrement. Ainsi, la longueur d'onde de  $1,3 \mu\text{m}$  est atteinte grâce à des procédures d'encapsulation non standard. Il existe principalement deux méthodes de recouvrement qui permettent d'atteindre cette longueur d'onde d'émission. La croissance d'une couche de GaInAs, dite de « réduction de contrainte » (Strain reducing layer ou SLR) permet de diminuer la contrainte subie par la BQ à cause du recouvrement, et donc de décaler l'émission vers le rouge [55], [56]. Une autre méthode consiste à bloquer les mécanismes d'échange entre les éléments III à l'interface, grâce à la croissance à basse température de la couche de recouvrement ou à l'utilisation d'une couche d'AlAs, qui agit aussi en bloquant l'interdiffusion. Ces deux types de procédures permettent donc de limiter la réduction de taille lors du recouvrement [57].

Les procédures de recouvrement non continues, pour lesquelles le recouvrement des BQs est arrêté sous un flux d'As<sub>2</sub> puis repris, permettent aussi de modifier la forme et la taille des BQs [58], [59], [60], [61], [62]. Elle peuvent donner lieu à la formation de « couronnes quantiques » (Quantum Rings) [63].

### 1.4.5 Empilement de plusieurs plans et influence de l'espaceur

Dans le cadre des applications laser, le gain obtenu pour un seul plan de BQs est trop faible. Une solution consiste à augmenter la quantité de BQs en empilant plusieurs plans, avec un espaceur entre chaque plan. L'empilement permet d'obtenir une organisation verticale des BQs quand l'épaisseur de l'espaceur est inférieure à 20 nm [64], [65]. Cet ordre vertical a été observé par X-STM et MET [66], [67], [68]. Si l'espaceur est augmenté au-dessus d'une certaine valeur (20-40 nm), la corrélation verticale des BQs du plan suivant diminue puis disparaît totalement. Les sites de formation des BQs ne sont alors plus corrélés. L'organisation verticale des BQs est attribuée à une interférence des champs de contrainte créés par les BQs enterrées, qui induit des sites de nucléation préférentielle à la surface pour les BQs du plan suivant, comme l'ont montré Tersoff et coll. [69] et Xie et coll. [64].

## 1.5 Etat de l'art dans le système InAs/InP

Par rapport au système InAs/GaAs (7,2 %), le système InAs/InP se caractérise par un faible désaccord de maille (3,2 %) et le changement des éléments V à l'interface. Ces deux caractéristiques conduisent à des résultats très différents entre les deux systèmes.

### 1.5.1 Evolution de la forme des nanostructures sur InP(001)

On observe dans le système InAs/InP, une grande variété de formes (plateaux, bâtonnets, BQs, fils quantiques). Et une grande influence des conditions de croissance sur les caractéristiques de ces structures. Ceci explique vraisemblablement la grande dispersion des résultats reportés dans la littérature. Le dépôt de quelques monocouches d'InAs ne conduit pas spontanément à la formation de nanostructures, au contraire du système InAs/GaAs. Un arrêt de croissance sous flux d'arsenic à des températures élevées ( $> 450$  °C) est nécessaire. Pour des ACs courts, de l'ordre de 10 à 30 s, les spectres de PL présentent une série de pics séparés de 40 à 50 meV. Ces pics sont attribués à des recombinaisons dans des puits quantiques variant d'un nombre entier de monocouches [70], [71]. Dans ces conditions, les nanostructures obtenues sont assimilables à des plateaux de faible hauteur et très larges, confinant les porteurs verticalement mais non latéralement. Ces résultats, obtenus dès 1992 par Carlin et coll. [72] ont depuis été reproduits pour un grand nombre d'équipes travaillant en MBE ou ses variantes [73], [74], [75], [76]. Pour des AC plus longs, de nombreux auteurs observent la formation de structures allongées

suivant la direction [1-10]. La cinétique de formation de ces fils quantiques a été suivie par RHEED par Gutiérrez et coll. [77]. La formation de leurs facettes est lente (plusieurs secondes). Pour les fils complètement formés, elles sont constituées de surfaces du type [114]. Les dimensions de ces fils quantiques varient en fonction des conditions d'AC [78] et de la quantité d'InAs déposée. Typiquement, les dimensions de ces structures sont de l'ordre de 25-30 nm de large et jusqu'à 100 nm de long.

Des mesures *in situ* de la contrainte par microleviers ont été réalisées par Garcia et coll. [79]. Les auteurs mettent en évidence une forte anisotropie de la contrainte de surface qui serait à l'origine de la formation de fils orientés suivant [1-10]. La majorité des auteurs relie cependant la formation de fils à l'anisotropie de la diffusion en surface. On peut également évoquer l'anisotropie de l'énergie de surface pour les composés III-V.

Toujours dans le système InAs/InP, le groupe de l'Ecole Centrale de Lyon [80] a effectué des dépôts à haute température (520°C), et à fort flux d'arsenic, favorisant l'apparition d'une reconstruction [2x1]. Les images MET révèlent la formation de fils quantiques. Par contre les spectres de PL sont proches de ceux des plateaux. Ils interprètent leurs résultats par la formation de fils présentant une très faible dispersion et de hauteur correspondant à un nombre entier de monocouches.

Pour des ACs plus longs, Poole et coll. observent la fragmentation des fils en structures de bâtonnets quantiques (« Quantum Dashes »). Les dimensions de ces structures sont très variables en fonction des conditions expérimentales et des auteurs. Enfin pour des ACs de l'ordre de 60 s, à 500°C, des BQs de forme pyramidale sont observées [81], [72], [82]. Leurs dimensions sont importantes, typiquement de 35-40 nm de diamètre pour les plus petites BQs et une hauteur de l'ordre de 9 nm.

Cet enchaînement de formes de nanostructures n'est pas reporté par l'ensemble des équipes travaillant sur le sujet. La plupart des études ayant pour but l'obtention de structures intégrables dans des composants, les stades intermédiaires ne sont pas étudiés de manière exhaustive. De plus, les conditions de dépôt influencent la forme des nanostructures. L'augmentation de la quantité d'InAs déposée, du flux d'arsenic et de la température du substrat, favorisent la formation de BQs [83] au détriment des structures filaires. Le dépôt sur une couche tampon de GaInAs et AlInAs, ou sur des couches d'InP rugueuses [84] conduit par contre à la formation de fils quantiques.

Les caractéristiques des BQs obtenues après AC ont fait l'objet de nombreuses études. Pour des températures inférieures à 450 °C, la transition 2D-3D n'est pas observée. La croissance à haute température favorise la formation de BQs pendant l'AC sous As<sub>2</sub> et conduit à une augmentation de la densité [81] [85]. De façon générale, les fortes pressions

d'arsenic conduisent à la formation de BQs de grandes dimensions et de faible densité. Ponchet et coll. [86] ont observé une diminution importante de la taille et une augmentation de la densité en fonction de la quantité d'InAs déposée. Les BQs obtenues sont parmi les plus petites reportées, leur diamètre est de l'ordre de 25 à 30 nm et leur hauteur de 3 à 4 nm. Cette évolution a été reliée aux champs de contrainte induits par les BQs dans le substrat, qui favoriseraient l'organisation des BQs à la surface.

Enfin il faut noter que les résultats obtenus par MOVPE sont très différents. Le groupe de Lund University a étudié la croissance des BQs d'InAs/InP par cette méthode de façon exhaustive [87].

### 1.5.2 Empilement de BQs et fils quantiques

L'empilement de BQs et fils quantiques conduit sur InP à plusieurs ordres verticaux différents. Les différents résultats obtenus, pour des BQs et des fils quantiques, sont illustrés par la figure 1.8. L'empilement de BQs d'InAs/InP(001) présente généralement un ordre vertical [91], [92], [93], [94]. Ouattara et coll. [88] ont réalisé une étude sur des empilements de 10 plans de BQs d'InAs/InP(001) par X-STM. La figure 1.8 (a) présente la vue d'ensemble de l'empilement de 10 plans de BQs, obtenu avec un espaceur de 15 nm. Dans ce cas, les BQs présentent un ordre vertical et les dimensions latérales des BQs augmentent au cours de l'empilement. Ce résultat est similaire à ce qui est obtenu sur GaAs. Par contre dans le cas de l'empilement de fils quantiques, plusieurs types d'ordres verticaux sont possibles. Gutiérrez et coll. [89] montrent que les fils quantiques d'InAs/InP peuvent posséder soit un ordre vertical (figure 1.8 (b)), comme les BQs de Ouattara, soit un empilement oblique des plans, si les fils quantiques du premier plan ont une forme asymétrique. Enfin, Brault et coll. [90] et d'autres auteurs [95], [96] (et Erratum [97]), [98], [99] montrent que dans le cas de fils quantiques d'InAs/AlInAs/InP(001), un empilement oblique anti-corrélé des fils quantiques est obtenu, comme le montre la figure 1.8 (d). Les auteurs expliquent ce phénomène d'anticorrélation par une modulation latérale de la composition de l'alliage AlInAs due à la séparation de phase induite les BQs.

### 1.5.3 Echanges Arsenic/Phosphore

La complexité des mécanismes de formation de BQs dans le système InAs/InP est en grande partie due aux phénomènes d'échange P/As à l'interface InP/InAs durant le dépôt d'InAs et les arrêts de croissance (AC) sous  $As_2$ . L'échange As/P lors de la croissance des BQs influe aussi sur les dimensions et les propriétés optiques des BQs.

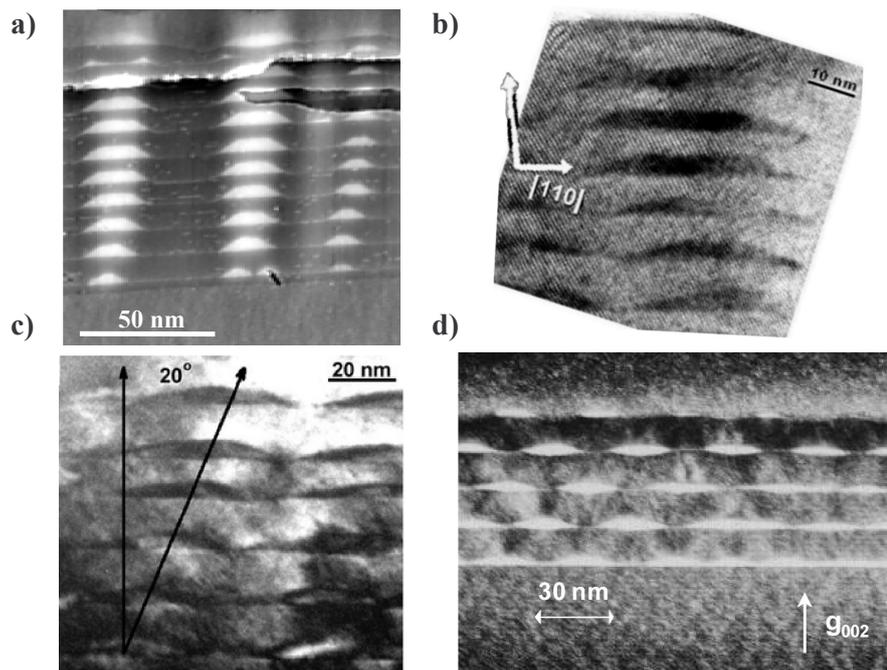


FIG. 1.8 – Images de X-STM de  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  ( $V = -2,4 \text{ V}$  et  $I = 0,15 \text{ nA}$ ) d'une structure de 10 plans de BQs d'InAs/InP(001) avec un espacement de 15 nm (a). Vue en détail d'une image MET en champ clair d'un empilement de fils quantiques d'InAs/InP de 6 plans avec un espacement de 10 nm, présentant un ordre quasi-vertical (b). Image MET en champ clair d'un empilement de 6 plans de fils quantiques d'InAs/InP avec un espacement de 10 nm, présentant un ordre oblique (c). Image MET en champ clair d'un empilement de 6 plans de fils quantiques d'InAs/InP avec un espacement de 10 nm, présentant un ordre anti-corrélé (d). Figures a, (b, c), d respectivement d'après [88],[89],[90].

L'échange As/P est un phénomène thermiquement activé. Il est plus important à haute température de croissance et fort flux d'As [100]. La réaction de  $\text{As}_2$  avec la surface d'InP, où les atomes de P sont remplacés par des atomes d'As, produit une quantité supplémentaire d'InAs [101]. La quantité d'InAs formée par échange peut être très importante. Wang et coll. [102] montre que l'échange ne s'arrête pas quand la surface d'InP est recouverte de 1 à 2 MC d'InAs, mais peut continuer même si 3 MC d'InAs recouvrent la surface d'InP. Les auteurs expliquent leurs résultats par le fait que les plateaux 2D, qui sont les premiers stades de formation des BQs, ne recouvrent pas toute la surface, laissant la possibilité d'échange As/P entre les plateaux. L'importance de la quantité d'InAs formée durant l'échange est illustrée par exemple par Wang et coll. [103], qui ont obtenu la formation de BQs sans déposer d'InAs, juste grâce à un AC sous  $\text{As}_2$ . Yang et coll. [104] ont eux observé la formation préalable de fils quantiques, puis une transformation en BQs, durant un AC de 2 minutes réalisé sans flux d' $\text{As}_2$ .

### 1.5.4 Croissance sur InP(113)B : Résultats obtenus précédemment au laboratoire

Au laboratoire, l'étude de la croissance de BQs d'InAs sur InP(113)B est menée depuis de nombreuses années. Ces résultats ont déjà permis de comprendre l'évolution de la densité et des dimensions des BQs en fonction de plusieurs paramètres de croissance : l'épaisseur déposée, et son influence en fonction de la température de croissance, la vitesse de croissance, les effets d'échange P/As et As/P aux différentes interfaces, et l'empilement de plusieurs plans de BQs. Nous résumons ici les résultats déjà obtenus, et qui ne seront pas étudiés en détail dans les parties expérimentales du manuscrit.

#### Influence de la température de croissance

C. Paranthoën et coll. [105] [106] ont étudié l'influence de la température de croissance sur la densité et les dimensions des BQs sur InP(113)B. 2,5 MC d'InAs sont déposées à 0,34 MC/s. La température de croissance varie de 400 à 500°. Les observations par RHEED montrent que la transition 2D/3D a lieu durant le dépôt d'InAs, et non durant l'AC comme dans le cas de la croissance sur InP(001). En baissant la température de croissance de 500 à 400°C, la densité de BQs augmente de  $1,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $6,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , la hauteur est réduite de 7,7 à 3,3 nm et le diamètre diminue de 27 à 20 nm. Les auteurs attribuent cette évolution comme une étape de nucléation rapide suivi d'une évolution des dimensions contrôlée par la diffusion des adatoms d'indium vers les BQs. Pour ce paramètre de croissance aussi, l'évolution est différente de celle observée sur InP(001) et se rapproche de l'évolution observée dans le système InAs/GaAs.

L'influence de la vitesse de croissance a été étudiée entre 0,15 et 1,42 MC/s à 400°C, pour 1,6 MC d'InAs déposée sur InP(113)B [105]. La densité de BQs augmente de  $5,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $7,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  avec la vitesse de croissance. Les dimensions latérales et verticales des BQs sont par contre peu modifiées.

L'effet de la durée d'AC sur les dimensions des BQs a été étudiée par AFM [105]. L'augmentation de la durée de l'AC (de 0 à 300 s) qui suit le dépôt d'InAs conduit à une diminution de la densité de  $9,3$  à  $4,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , ainsi qu'à augmentation des dimensions des BQs. Ces résultats ont été interprétés par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald durant l'AC.

## 1.6 Modèles de Croissance

### 1.6.1 Introduction

La croissance de BQs consiste à déposer un matériau présentant un fort désaccord paramétrique avec le substrat. Lors du dépôt des premières monocouches, la croissance s'effectue couche par couche (2D). Au-delà d'une certaine épaisseur, on observe une croissance 3D avec la formation de BQs. Cet enchaînement peut s'expliquer par des considérations énergétiques simples. Dans le cadre de la théorie classique de croissance épitaxiale, les premières monocouches (MCs) mouillent la surface, car la somme de leur énergie de surface et d'interface est plus faible que l'énergie de surface du substrat. La condition de mouillage s'écrit :

$$\gamma_{couche} + \gamma_{interface} < \gamma_{substrat} \quad (1.4)$$

La figure 1.9 illustre les termes  $\gamma_{substrat}$  de l'énergie de surface du substrat,  $\gamma_{couche}$  d'énergie de surface de la couche déposée, et de  $\gamma_{interface}$  d'énergie d'interface couche/substrat. Si la couche déposée présente un désaccord de maille avec le substrat, la déformation

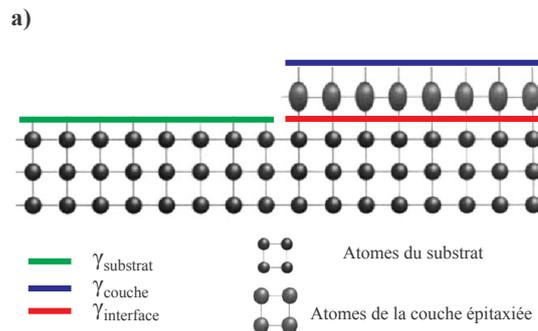


FIG. 1.9 – Illustration des 3 termes d'énergie de surface d'une couche 2D épitaxiée sur un substrat de nature différente. Transformation 2D/3D de la croissance : mode SK.

tétragonale du réseau cristallin entraîne l'accumulation d'une énergie élastique. Au-delà d'une certaine épaisseur, la couche de mouillage devient instable et des BQs sont formées. Ce mode de croissance, d'abord 2D puis 3D est appelé mode « Stranski-Krastanow » (SK). Cette transformation correspond à une diminution de l'énergie totale du système. La formation des BQs permet une relaxation latérale de la contrainte. Cette relaxation élastique du paramètre de maille permet une réduction de l'énergie élastique emmagasinée dans la couche.

### 1.6.2 Modèle de Tersoff

Tersoff et coll. [107] ont calculé la différence d'énergie entre une couche 2D et une BQ 3D. Deux termes principaux sont pris en compte dans le bilan énergétique de cette transformation : un terme d'énergie de surface, correspondant à l'énergie nécessaire à la formation des surfaces, et un terme d'énergie élastique, décrivant l'énergie stockée dans le matériau due au désaccord de maille.

Pour une couche 2D, le terme de surface reste constant, la surface étant invariante en fonction de l'épaisseur déposée. Le terme d'énergie élastique stockée croît linéairement. Le calcul de l'énergie d'une BQ dépend de sa forme géométrique. Dans son calcul, Tersoff considère des BQs en forme de pyramide tronquée, de hauteur  $h$ , possédant des facettes faisant un angle  $\theta$  avec la surface. Les densités d'énergie de surface de l'orientation nominale et des facettes sont considérées comme différentes. Les énergies d'interface et de bords sont négligées. La différence d'énergie entre les configurations 2D et 3D s'écrit sous la forme :

$$\Delta E_{tot} = E_{3D} - E_{2D} \quad (1.5)$$

$$\Delta E_{tot} = 4.\Gamma V^{2/3}.\tan^{1/3}\theta - 4.c.V.\tan\theta.\ln(K) \quad (1.6)$$

Le premier terme est associé à la variation d'énergie de surface, où  $\Gamma$  s'exprime selon :

$$\Gamma = \gamma_{facettes}/\sin\theta - \gamma_0.\cot\theta \quad (1.7)$$

Avec  $\gamma_{facettes}$  et  $\gamma_0$ , les densités d'énergie de surface respectivement de la surface 2D et des facettes. Le deuxième terme correspond à la variation de l'énergie élastique. Dans le second terme de l'équation 1.6,  $K$  est une constante et  $c$  un coefficient s'exprimant en fonction du désaccord de maille, selon l'équation suivante :

$$c = \left(\frac{-2\mu.(\Delta a/a)^2}{1+\nu}\right)^2 \cdot \frac{1-\nu}{2.\pi.\mu} \quad (1.8)$$

Dans ces équations 1.8,  $\mu$ ,  $\nu$  et  $\Delta a/a$  sont respectivement le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le désaccord paramétrique.

La figure 1.10 montre l'allure de la variation de l'énergie d'une BQ en fonction de son volume, à partir de l'équation 1.6. On observe l'existence d'un maximum sur cette courbe pour un certain volume critique. Au-delà de ce volume l'énergie totale décroît. Ce maximum en énergie définit une barrière de nucléation. L'existence de cette barrière de nucléation se comprend, en considérant que lorsque la BQ est petite, sa surface ( $\propto r^2$ ) est importante par rapport à son volume ( $\propto r^3$ ). Le coût en énergie de surface dépasse alors le gain permis par la relaxation de la contrainte. Cette phase est illustrée par la zone A

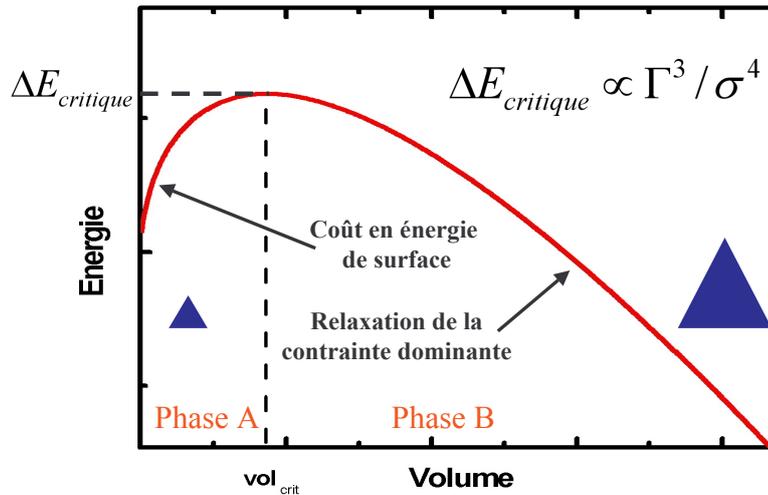


FIG. 1.10 – Variation d'énergie d'une BQ isolée en fonction de son volume. La barrière énergétique de nucléation est proportionnelle à  $\Gamma^3/\Phi^4$ ,  $\Gamma$  l'excès d'énergie de surface et  $\Phi$  la contrainte, d'après [107].

sur la figure 1.10. Au-delà du volume critique, la formation de BQs est favorable, car elle donne lieu à une diminution de l'énergie du système (phase B).

Les calculs analytiques de Tersoff permettent de définir des lois d'échelle pour le volume critique et l'énergie critique.

$$V_{crit} \propto \Gamma^3 (\Delta a/a)^{-6}, \quad (1.9)$$

$$\Delta E_{crit} \propto \Gamma^3 (\Delta a/a)^{-4}, \quad (1.10)$$

L'intérêt du modèle de Tersoff est qu'il permet d'interpréter qualitativement les grandes différences observées dans la formation des BQs dans le système InAs/GaAs et InAs/InP. Grossièrement, les spécificités de la transformation 2D/3D dans le système InAs/InP sont :

- Une transformation lente nécessitant des arrêts de croissance sous  $As_2$  et des températures relativement élevées.
- La formation de nombreux types de nanostructures (fils quantiques, bâtonnets quantiques et BQs) et l'existence de formes intermédiaires telles que les plateaux comportant un nombre entier de MCs.

Pour des BQs d'InAs formées sur InP et GaAs, le terme de surface est identique. A partir de la formule 1.9, on obtient que le volume critique est proportionnel au désaccord de maille à la puissance -6. Le désaccord de maille entre InAs et InP étant de 3,2 % et celui entre InAs et GaAs de 7,2 %, un volume critique 64 fois plus important est prévu pour la

transformation 2D/3D sur substrat InP. La formation de BQs sur InP requiert une très importante sursaturation pour former des nucléii de volume supérieur au volume critique.

Expérimentalement, on observe de grandes différences entre la formation de BQs sur GaAs et sur InP. Sur GaAs, la phase de nucléation est rapide. Par contre sur InP, des arrêts de croissance longs ( $\approx 30$  s) à haute température ( $\approx 480^\circ\text{C}$ ) sont nécessaires pour former des BQs. Ces différences peuvent être comprises comme une conséquence de la différence de désaccord de maille entre les deux systèmes.

Expérimentalement, une autre différence importante entre les dépôts sur GaAs et InP est l'existence de formes intermédiaires sur InP. Ainsi, les plateaux, se transforment lors d'un recuit en BQs. L'existence de ces formes intermédiaires peut être comprise dans le cadre du modèle de Tersoff. L'évolution de l'énergie en fonction du volume, pour deux formes de nanostructures, est reportée sur la figure 1.11. La forme 1 est très plate. Le

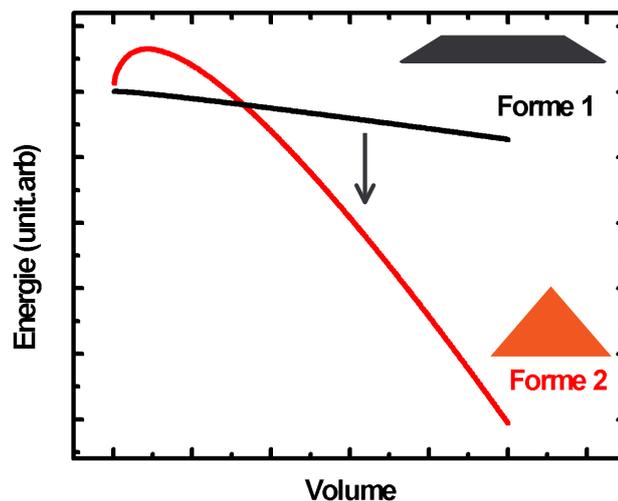


FIG. 1.11 – Evolution de l'énergie en fonction du volume pour deux formes de BQs différentes sur  $\text{InP}(001)$  : des plateaux de faible hauteur et une BQs cohérente complètement développée de forme pyramidale (b). Une modification de la forme en suivant la flèche sur la figure abaisse la barrière de nucléation.

coût en énergie de surface correspond à l'énergie nécessaire à la formation de facettes. Il est donc faible. Par contre sa forme plate ne permet pas une relaxation importante de l'énergie élastique. Par conséquent, la forme 1 présente une faible barrière de nucléation mais conduit à une faible diminution de l'énergie élastique. La forme 2 est plus « pointue ». Son coût en énergie de surface est plus élevé, mais elle permet une forte diminution de l'énergie pour des nanostructures de grandes dimensions. Elle conduit à une grande barrière de nucléation. A partir de ce calcul, on peut comprendre la formation de plateaux

intermédiaires durant la transformation 2D/3D sur InP(001). La nucléation de forme pointue du type 2, ne pouvant s'effectuer du fait de la forte barrière de nucléation, des structures plus « plates », du type plateau se forment. Ces structures grossissent, jusqu'à un volume pour lequel une transformation de la forme 1 à la forme 2 est énergétiquement favorable.

La description proposée par Tersoff permet également de comprendre les différences observées entre les croissances effectuées sur substrat (001) et (113)B. Le changement d'orientation cristalline du substrat modifie principalement les termes d'énergie de surface. Par rapport à la surface (001), la surface (113)B présente une densité d'énergie de surface supérieure, qui conduit à une déstabilisation de la surface initiale (figure 1.12). De plus les facettes formées lors de la croissance sur (113)B sont du type (100), (111) et (110). Ces surfaces de bas indices sont de faibles densités d'énergies. Par conséquent, le coût de l'augmentation de surface pour l'orientation (113)B est plus faible que celui pour l'orientation (001). Pour illustrer cela, nous avons reporté sur la figure 1.12 les courbes d'énergie en fonction du volume pour une BQ formée sur (001) et (113)B. Le volume critique étant

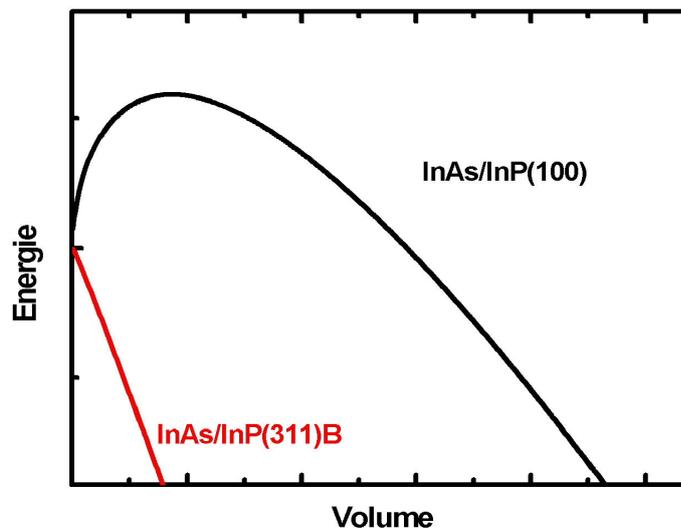


FIG. 1.12 – Variation d'énergie d'une BQ isolée en fonction de son volume pour deux orientations du substrat : *InAs/GaAs(001)* et *InAs/InP(001)*.

proportionnel au cube du coût en énergie des surfaces ( $\Gamma^3$ ), un volume critique réduit et donc une nucléation plus importante sur (113)B est prévue. Cette prédiction est en accord avec les résultats expérimentaux pour lesquels une forte densité de BQs de faibles dimensions est obtenue sur InP(113)B [108].

Le modèle de Tersoff met en évidence l'existence d'une barrière de nucléation à la formation de BQs. Il permet de comprendre les spécificités de la croissance de nanostruc-

tures sur InP(001) (faible densité, formes intermédiaires) et l'intérêt des surfaces de hauts indices. Cependant il ne permet pas de décrire l'évolution des taille et densité des BQs en fonction des paramètres de croissance (vitesse température ...). C'est pourquoi d'autres modèles ont été développés.

### 1.6.3 Modèle de Seifert

Seifert et coll. [28], [31] ont étendu la description de Tersoff pour prédire qualitativement les évolutions en fonction des paramètres de croissance. Les phases de la croissance des BQs selon ce modèle sont illustrées sur la figure 1.13. Lors du dépôt, l'énergie élastique

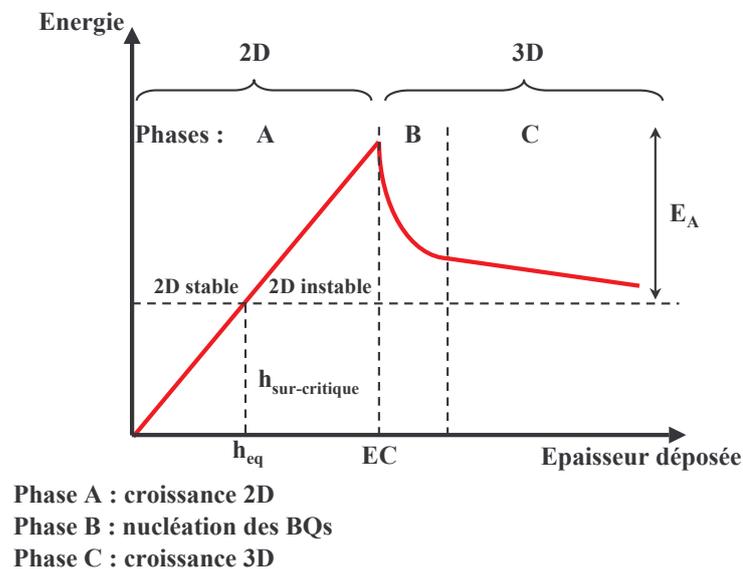


FIG. 1.13 – Evolution de l'énergie totale du système lors des 3 phases (A,B,C) de la croissance des BQs).  $h_{eq}$  est l'épaisseur de la WL d'équilibre, et  $h_{sur-crit}$  l'épaisseur de la couche 2D métastable.

stockée croît linéairement pendant la formation de la croissance de la couche de mouillage. Au-delà d'une certaine épaisseur, la couche 2D n'est plus stable. Cependant, du fait de l'existence d'une barrière de nucléation, la croissance 2D continue. La couche de mouillage atteint alors une épaisseur sur-critique (figure 1.13 (A)) jusqu'à une saturation suffisante pour que la nucléation de BQ soit initiée (figure 1.13 (B)). Enfin, les BQs évoluent plus lentement (phase (C)). Dans la théorie classique de la nucléation, le nombre de nucléii formés par unité de temps s'écrit :

$$dN/dt = const.\sigma.exp\left[-\frac{\Delta E_d}{kT}\right] \quad (1.11)$$

Où  $\sigma$  est la sursaturation et  $\Delta E_d$  est l'énergie d'activation de la nucléation, définie par la différence entre la barrière de nucléation,  $E_A$ , (figure 1.13) et l'excès d'énergie de la couche 2D,  $E_{ec}$  :

$$\Delta E_d = E_A - E_{ec} \quad (1.12)$$

Dès que les premières BQs sont formées, l'épaisseur de la couche de mouillage diminue par transfert des atomes vers les BQs. La sursaturation décroît donc très rapidement pendant la phase de nucléation. Seifert et coll. supposent que la sursaturation  $\sigma$  suit une loi exponentielle en fonction du temps :

$$\sigma(t) = \sigma^0 \cdot \exp(-kt^n) \quad (1.13)$$

Où  $\sigma^0$  est la sursaturation au moment de la nucléation,  $k$  une constante dépendante de la température et  $n$  un exposant définissant le type de réaction. La sursaturation diminue rapidement. Après un temps très court, le taux de nucléation  $dN/dt$  devient très faible. La phase de nucléation est donc très courte (inférieure à 1 s). Dans cette description, on peut remarquer que la nucléation est peu dépendante de la température. Le moteur de la transformation est la sursaturation, induite par le dépôt de matière.

Pour comprendre l'effet des paramètres de croissance tels que la température, une autre notion doit être introduite. Considérons un nucléus formé. Il grossit rapidement par diffusion des adatoms vers lui. Autour de la BQ, il existe une zone où la sursaturation est réduite. Dans cette zone, la nucléation des BQs est alors réduite, ou même nulle. Cette zone est une zone d'exclusion de nucléation. Son extension dépend de la mobilité des adatoms. A haute température, la longueur de diffusion augmente et l'extension plus importante des zones d'exclusion limite la nucléation de nouvelles BQs. Par conséquent, une faible densité de grosses BQs est prévue à haute température. A partir de cette description, un lien existe entre la densité des BQs et la mobilité des éléments III à la surface. Plus leur mobilité est importante, plus la densité des BQs est faible. Expérimentalement, on observe une diminution de la densité des BQs d'InAs sur substrat GaAs lorsque la température de croissance augmente, ou que le flux d'As<sub>2</sub> diminue, en bon accord avec la description proposée par Seifert. L'ensemble des étapes est illustré par la figure 1.14 qui résume les différentes étapes de la croissance des BQs et illustre la zone d'exclusion de nucléation présente autour des BQs. Malgré ses succès pour décrire les étapes de la formation des BQs, le modèle de Seifert reste cependant qualitatif.

#### 1.6.4 Modèles plus avancés

Récemment, Dubrovskii et coll. [109], [110] ont développé un modèle quantitatif basé sur une description de la formation des BQs proche de celle de Seifert. La motivation

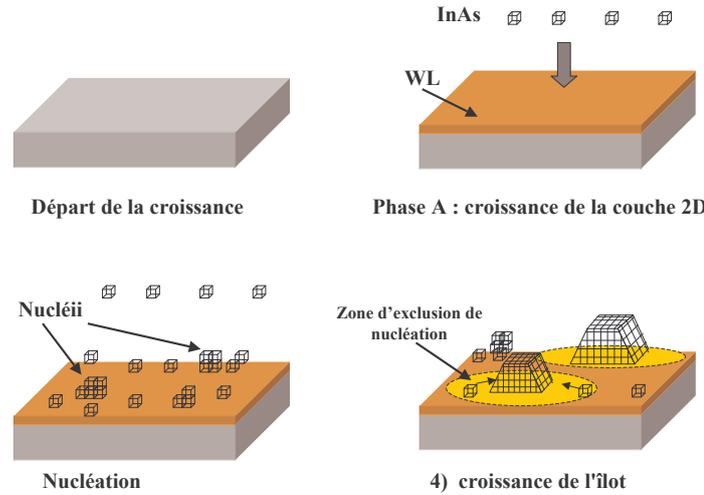


FIG. 1.14 – *Départ de la croissance, puis croissance de la WL jusqu'à son épaisseur sur-critique où ont lieu l'étape de nucléation, puis celle de croissance des BQs avec extension de la zone d'exclusion autour des BQs formées.*

des auteurs provient de l'observation expérimentale d'une épaisseur 2D sur-critique avant la nucléation des BQs dans le système Ge/Si qui confirme cette description. Dans leur modèle ces auteurs définissent la notion d'épaisseur critique d'équilibre  $h_{eq}$ . Elle apparaît à cause de l'interaction des atomes de la couche 2D avec le substrat. Selon le modèle de Kern et Müller [111], l'énergie de cette interaction attractive dans la couche suivante notée  $(k+1)$  suit une loi exponentielle décroissante avec le nombre de MC, suivant la relation :

$$\Psi(k) = \Psi^0 \cdot \exp(-k/k_0) \quad (1.14)$$

Où  $\Psi_0$  est l'énergie de mouillage de la surface du substrat et  $k_0$  le paramètre de relaxation. Dans les semiconducteurs,  $k_0$  est proche de 1. Par conséquent, la stabilité de la couche de mouillage est beaucoup mieux définie dans leur modèle. De plus, ces auteurs décrivent la compétition entre les BQs lors de la décomposition de la couche de mouillage à partir d'un super-stress moyen  $\zeta$ , décroissant rapidement durant la phase de nucléation. Ce paramètre  $\zeta$  correspond alors au critère de métastabilité de la WL. En effet, il dépend de la sur-saturation créée par l'épaisseur sur-critique de la WL. Le super-stress s'écrit donc en fonction de l'épaisseur d'équilibre de la WL  $h_{eq}$  et de l'épaisseur de la WL sur-critique  $h$  selon :

$$\zeta(h) = h/h_{eq} - 1 \quad (1.15)$$

Un traitement analytique permet d'obtenir la densité et la taille des BQs ainsi que l'épaisseur de la couche de mouillage en fonction du temps. La figure 1.15 présente l'évolution

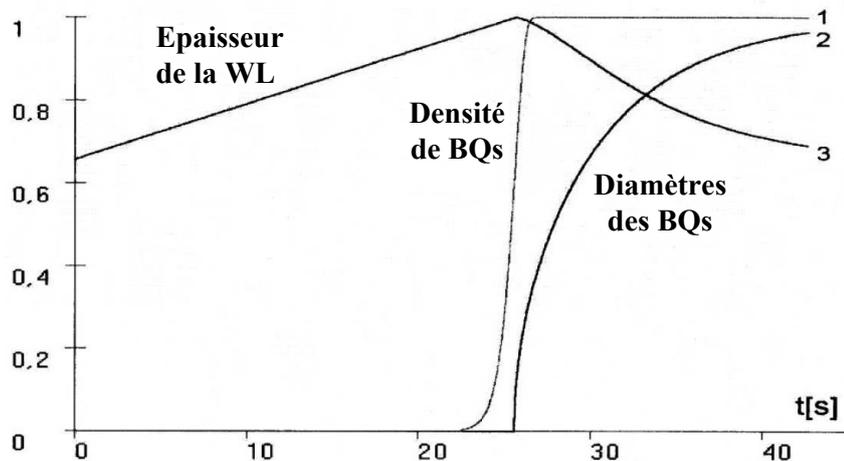


FIG. 1.15 – Dépendance au cours du temps de la densité de BQs (1), du diamètre (3) et de l'épaisseur de la WL (2). D'après Dubrovskii et coll. [109].

au cours du temps de ces trois grandeurs. Cette figure montre que l'épaisseur de la WL augmente jusqu'au moment de la nucléation où elle diminue pour nourrir les BQs formées. L'étape de nucléation est très courte ( $< 1$  s) et la densité atteint durant cette phase sa valeur de saturation. A partir de cette étape, le diamètre des BQs nucléées augmente progressivement, avec une échelle de temps environ 20 fois plus longue que pour la phase de nucléation.

Les auteurs obtiennent des lois d'échelles en fonction des paramètres de croissance. En particulier, ils prédisent une variation de la taille et de la densité des BQs en fonction de la température du substrat ( $T_{substrat}$ ), selon une relation en exponentielle de  $1/T_{substrat}$  et une dépendance en  $1/\sqrt{v}$  en fonction de la vitesse  $v$ . Un bon accord théorie-expériences est obtenu pour des BQs formées dans le système Ge/Si [109] et InAs/GaAs [110].

### 1.6.5 Mécanismes d'auto-limitation en taille

Jusqu'à présent nous avons décrit un modèle cinétique basé sur l'existence d'une phase de nucléation suivie d'une phase de croissance. D'autres modèles ont été développés. Ils sont basés sur une description plus précise des BQs. Ainsi, pour interpréter la faible dispersion en taille des BQs, un mécanisme de limitation de la croissance des grosses

BQs par rapport aux plus petites a été proposé. Il est basé sur l'existence d'une zone contrainte autour de la BQ. Cette zone est illustrée sur la figure 1.16. La figure montre

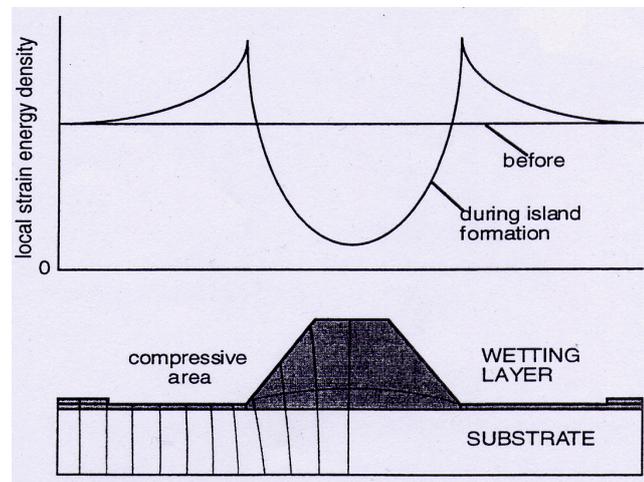


FIG. 1.16 – Présentation schématique de la densité d'énergie de contrainte à la surface avant (ligne horizontale) et après la formation d'une BQ (courbe) (a). Schéma correspondant de la déformation des plans cristallins par la contrainte dans et autour de la BQ. D'après Seifert et coll. [28].

que la contrainte créée au bord des BQs, conduit à l'existence d'une barrière d'énergie à l'incorporation des adatoms dans la BQ. La hauteur de cette barrière croît avec le volume de la BQ [112]. Par conséquent, la vitesse de croissance des BQs volumineuses est réduite par rapport aux plus petites BQs. Ceci conduit à une diminution de la dispersion en taille. L'existence de cette barrière a trouvé une confirmation expérimentale dans les travaux de Voigtländer et coll. [113] dans le système Ge/Si.

D'autres auteurs ont cherché à décrire plus précisément l'énergie de la BQ. Ainsi, la séparation de l'énergie d'une BQ en un terme de surface et un terme de contrainte apparaît trop simpliste. En effet, les liaisons en surface sont notablement modifiées par rapport à celles existant en volume. L'existence de ces liaisons de natures différentes aux liaisons de volume conduit à l'existence d'une contrainte induite par la surface (surface stress). L'ajout d'un terme de contrainte de surface dans l'expression de l'énergie de la BQ est faible pour des BQs entièrement développées [114],[115]. Cependant, dans les premiers stades de formation des BQs pour lesquels les épaisseurs sont très faibles, l'effet du terme de contrainte de surface peut être important. L'équipe du CSIC à Madrid [116], a étudié l'effet de la contrainte de surface dans le système InAs/InP. Ils ont montré l'importance de cet effet lors de la formation de fils d'InAs/InP(001).

Enfin, d'autres équipes incluent la contribution à l'énergie de la contrainte située aux bords des BQs, ou de la déformation induite dans le substrat [115]. Ils aboutissent à

l'existence d'un minimum d'énergie pour un ensemble de petites BQs de même taille et de forte densité. Ces modèles dits « d'équilibre » semblent en désaccord avec les variations observées en fonction des paramètres cinétiques (vitesse, température). De plus des expériences de recuit des BQs après leur formation dans les systèmes InAs/GaAs ([117], [118]) et InAs/InP ([106]), montrent une diminution de la densité et une augmentation de la taille des BQs (mûrissement d'Ostwald) incompatible avec l'existence d'un minimum d'énergie.

## 1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord introduit la notion de BQ et présenté les avantages des BQs pour les applications laser. Les lasers à BQs présentent une faible densité de courant de seuil et ils sont peu sensibles à la température. La modulation directe de ces structures est rendue possible grâce à la faible valeur du facteur de Henry. Pour atteindre ces performances et ainsi dépasser celles des puits quantiques conventionnels, la maîtrise de la croissance de ces nano-objets est requise. Ainsi nous avons présenté l'influence des différents paramètres de croissance sur la nucléation (EC), la densité, les dimensions ainsi que les dispersions en taille des BQs dans le système de référence InAs/GaAs. La croissance des BQs dans ce système est déjà bien maîtrisée. Ce système de matériaux ne permet pas d'atteindre la longueur d'onde de  $1,55 \mu\text{m}$  actuellement utilisée en télécommunications optiques. Le système InAs/InP permet d'atteindre cette gamme de longueur d'onde. Cependant, nous avons vu que, du fait des spécificités de la croissance dans ce système, l'obtention de BQs sur InP(001) ainsi que le contrôle de leurs propriétés est plus difficile. Nous avons présenté les principales caractéristiques de la croissance de BQs sur InP. En particulier, la croissance sur InP(113)B permet de retrouver des évolutions plus proches de celles observées dans le système InAs/GaAs, tout en permettant l'émission à  $1,55 \mu\text{m}$ . Enfin, des modèles de croissance ont été discutés pour expliquer différentes évolutions des BQs avec les paramètres expérimentaux pour la croissance des BQs en général et des BQs sur InP(001) et (113)B en particulier.

---

---

# CHAPITRE 2

---

## Techniques Expérimentales

### 2.1 Elaboration par Epitaxie par jets moléculaires

#### 2.1.1 Introduction et principe

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une technique permettant la croissance de couches monocristallines. Elle a été développée par A. Cho et J. Arthur [119] dans les années 1970. La croissance cristalline est réalisée sous ultravide ( $10^{-9}$  à  $10^{-11}$  torr) en faisant interagir à la surface du substrat des flux atomiques ou moléculaires obtenus à partir de sources solides ou gazeuses. Dans le cas des matériaux semiconducteurs III-V, la croissance est basée sur la méthode dite des « trois températures », proposée par K. Günter en 1958 [120]. Les flux moléculaires d'éléments III (Ga, In, Al) et V (As, P) sont contrôlés par les températures des cellules d'évaporation. On choisit des températures de cellules d'éléments III supérieures à celle du substrat. Par conséquent, les éléments III se condensent en surface et il n'existe que très peu de réévaporation d'élément III. Leur coefficient de collage est alors proche de 1. La vitesse de croissance est donc contrôlée par le flux d'élément III. Les éléments V sont évaporés en excès pour assurer la stœchiométrie. L'établissement et l'interruption des flux d'éléments III sont obtenus par rotation d'un cache mécanique placé devant l'orifice de la cellule. Ces caches sont actionnés par des moteurs pas à pas qui permettent des temps de réponse très courts (de l'ordre de 20 ms). Dans l'EJM à sources gazeuses, les flux As et P sont produits par décomposition à hautes

températures d'arsine  $AsH_3$  et phosphine  $PH_3$ , selon les équations 2.1 et 2.2 :



Les débits d' $AsH_3$  et  $PH_3$  sont contrôlés par des débitmètres massiques. Des vannes pneumatiques intégrées au corps de la cellule gazeuse haute température permettent d'établir les flux vers un évent et d'obtenir des temps de réponse relativement courts ( $< 1$  s) à l'ouverture et à la fermeture.

Les principaux avantages de l'EJM par rapport à d'autres techniques utilisées pour l'épitanie, comme la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), la LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ou LPE (Liquid Phase Epitaxy), sont :

- Une faible vitesse de croissance, inférieure à 1 monocouche (MC) par seconde (soit environ 0,3 nm), permettant un contrôle de la croissance à l'échelle atomique.
- Une interruption rapide des flux permettant la réalisation d'interfaces abruptes, et donc l'obtention de puits quantiques.
- Une enceinte sous ultravide autorisant l'observation *in situ* de la croissance par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED).
- Une croissance hors équilibre thermodynamique, permettant la croissance de nombreux alliages métastables.

### 2.1.2 Particularités du bâti d'épitanie utilisé pour ce travail au LENS

Les échantillons réalisés au laboratoire sont élaborés sur deux bâtis d'épitanie RIBER : soit par EJM à sources gazeuses (GS MBE) soit par EJM à sources solides (SS MBE). La grande majorité des échantillons présentés dans ce travail provient du bâti à sources gazeuses, le bâti à sources solides étant en phase de démarrage durant la période de maîtrise. Le système GS MBE est un bâti RIBER 2300, présenté en vue de coupe horizontale sur la figure 2.1. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Chambre d'introduction et de transfert des substrats. Les substrats font au maximum 2 pouces et sont soit collés à l'indium sur un support de molybdène, soit maintenus sur un support évidé (« indium free »).
- Chambre d'épitanie
- Système RHEED
- Sept cellules solides plus une cellule cracker :

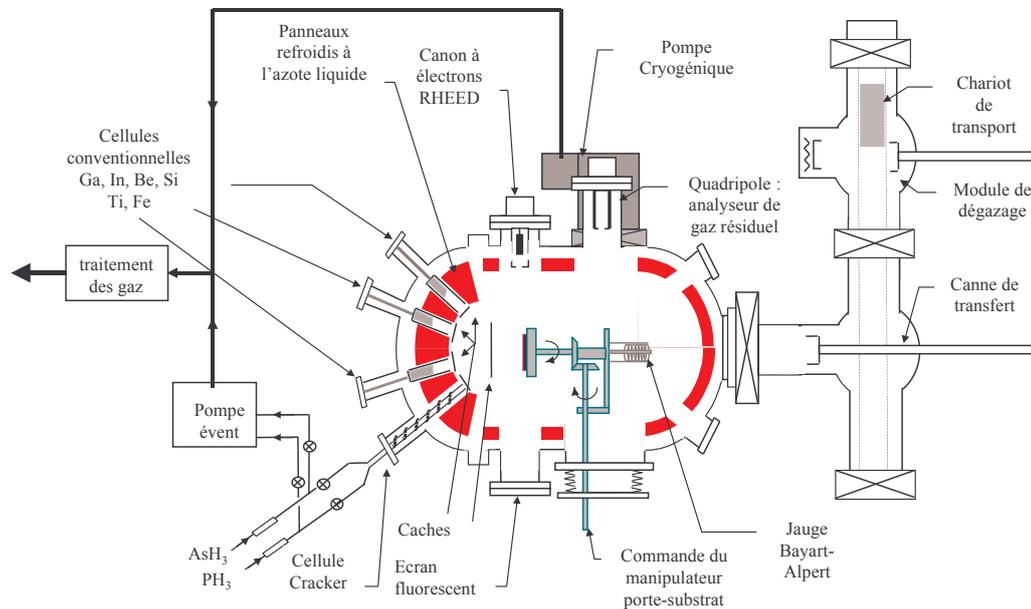


FIG. 2.1 – Schéma du bâti d'épitaxie RIBER 2300

- 4 cellules à sources solides pour les éléments III : deux cellules d'indium ( $In_1$  et  $In_2$ ) et deux de gallium ( $Ga_1$  et  $Ga_2$ ) pour réaliser des alliages de différentes compositions ou pour varier les vitesses de croissance
- Deux cellules de dopants : silicium (Si) pour le type n et béryllium (Be) pour le type p.
- Une cellule à source solide de fer (Fe) pour la croissance de matériaux semi-isolants par introduction de centres profonds.
- Une cellule cracker pour les gaz, équipée de deux lignes d' $AsH_3$  et deux lignes de  $PH_3$  avec des débitmètres massiques de 12 et 1,2 SCCM.

L'utilisation de sources gazeuses arsine et phosphine présente des avantages par rapport à leurs équivalents solides. En particulier le contrôle des flux d'éléments V est plus précis et plus reproductible que dans l'EJM classique. De plus il n'est pas nécessaire d'ouvrir le bâti pour changer les charges d'éléments V, économisant ainsi de longues périodes d'étuvage. Cependant, l'EJM à source gaz nécessite l'utilisation d'une pompe cryogénique couplée à une pompe turbomoléculaire pour pallier l'augmentation de pression due à l'hydrogène libéré dans le bâti par la décomposition de  $PH_3$  et de  $AsH_3$ , et requiert des mesures de sécurité particulières.

## 2.2 Outil d'étude de la croissance *in situ* : le RHEED

Le principe du RHEED repose sur l'utilisation d'un canon à électrons pour sonder les premières monocouches de la surface en cours de croissance. Le faisceau électronique de haute énergie (10 kV) est focalisé sur le substrat en incidence rasante ( $\approx 1^\circ$ ) puis est réfléchi vers un écran fluorescent pour la visualisation. Dans cette configuration l'interaction électrons-matière se produit en première approximation sur quelques distances interatomiques. La diffraction ne rend compte essentiellement que de la structure de la surface qui se comporte comme un réseau bidimensionnel (2D) [121]. Le réseau réciproque est de ce fait constitué de droites passant par les nœuds du réseau réciproque 2D dont les intersections avec la sphère d'Ewald, d'un rayon de  $\frac{2\pi}{\lambda}$  (pratiquement confondue avec son plan tangent au point 000 du réseau réciproque), forment des taches allongées (figure 2.2 (c)). Le diagramme de diffraction obtenu correspond ainsi à une vue de « profil » du réseau réciproque. Lorsque le faisceau est dans la direction [110], le diagramme révèle la structure de la surface dans la direction [-110] et réciproquement.

La partie diffractée du faisceau incident sur l'écran est composée d'une famille de raies parallèles représentées sur la figure 2.2 (a), parmi lesquelles il existe deux types de raies.

- Les raies principales correspondent à la périodicité du réseau 3D du cristal massif. La distance entre deux raies est reliée au paramètre de maille du matériau en croissance, à l'énergie des électrons et à la géométrie du système RHEED.
- Des raies fractionnaires, qui peuvent apparaître entre ces raies principales. Leur présence renseigne sur la périodicité de la surface dans le cas d'une reconstruction de la surface du cristal. En effet les atomes en surface vont s'organiser de façon à diminuer l'énergie de la surface et conduisent à la naissance d'une nouvelle périodicité de surface. Les caractéristiques de la maille de surface s'écrivent sous la forme  $m[nxt]$  (notation de Wood) avec  $n$  et  $t$  entiers donnant la périodicité de la maille de surface par rapport à celle de volume et  $m$  une lettre rappelant le type de réseau cristallin 2D ( $c$  dans notre cas, pour centré).

### 2.2.1 Utilisation du RHEED pour la croissance 2D

Le matériau constituant la couche en cours de croissance est généralement en accord de maille avec le substrat ou présente un faible désaccord. On parle alors de croissance bidimensionnelle, ou croissance 2D. Le suivi de l'intensité de la tache réfléchie, dite spéculaire, permet de mesurer la vitesse de croissance. Quand le mode de croissance se fait couche par couche, l'intensité de la tache spéculaire varie au cours du temps. En effet l'intensité réfléchie dépend de la rugosité de la surface, reliée au taux de couverture de la

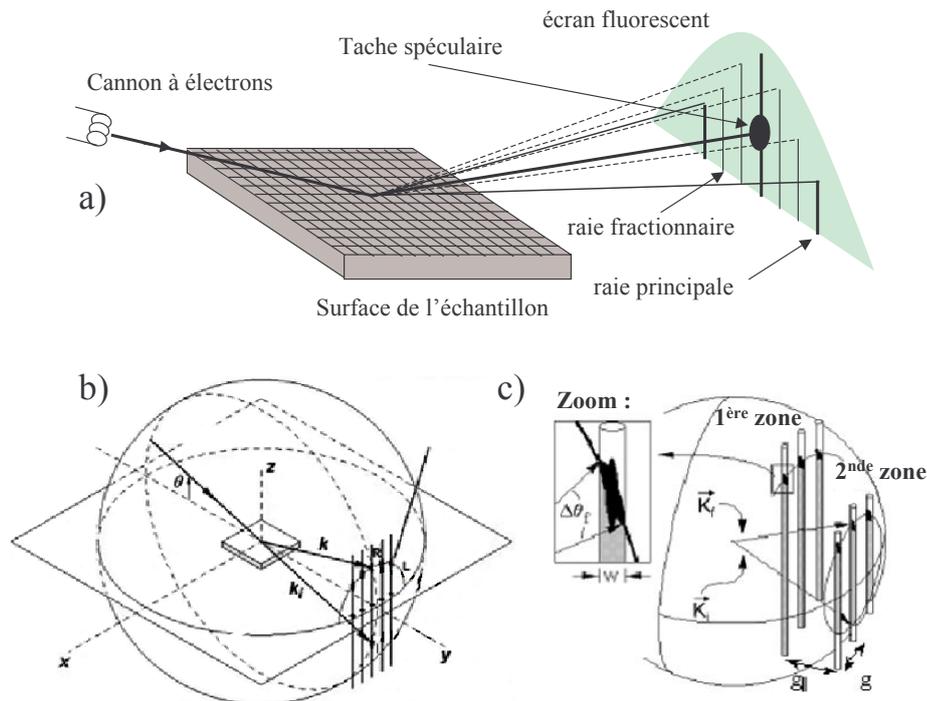


FIG. 2.2 – Schéma de la configuration du RHEED (a), intersection de barres de diffraction avec la sphère d'Ewald (b), agrandissement d'une partie du schéma (c)

monocouche en formation. Une monocouche complète donne une intensité maximale. Pour une demi-monocouche la rugosité est maximale et conduit à un minimum d'intensité réfléchie sur l'écran fluorescent. En cours de croissance, on obtient des oscillations périodiques. L'évolution au cours du temps de l'intensité est enregistrée à l'aide d'une caméra CCD et d'un magnétoscope puis analysée par un logiciel dédié, après numérisation. Le cas idéal est représenté sur la figure 2.3. L'amplitude de ces oscillations est plus forte au démarrage de la croissance, le signal s'atténue au bout de quelques périodes. La période de l'oscillation est directement reliée à la complétion d'une monocouche. L'atténuation provient alors du développement de la rugosité (démarrage de la croissance d'un plan atomique alors que le précédent n'est pas tout à fait complet). Cette méthode permet une détermination rapide de la vitesse de croissance des matériaux binaires. Les reconstructions de surfaces sont assez bien connues dans les systèmes InP et GaAs. Elles dépendent de la température du substrat et des conditions de flux. Il existe des diagrammes de phase donnant les changements de reconstruction de surface en fonction des paramètres de croissance [122]. Dans les conditions de flux utilisées lors de ce travail, le changement de reconstruction de surface de  $[2 \times 4]$  vers  $[2 \times 1]$  sur InP(001), en fixant le débit de phosphine à 9 SCCM, se fait à  $460^\circ\text{C}$ . Ce changement de reconstruction de surface est utilisé pour calibrer la

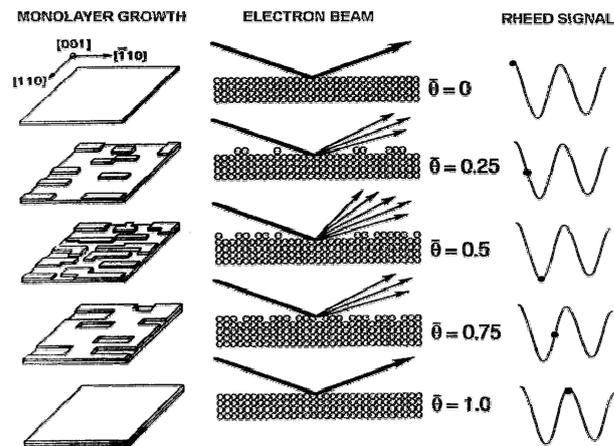


FIG. 2.3 – Evolution de l'intensité de la tache réfléchie en fonction du taux de recouvrement

température de croissance. Il permet d'étalonner le pyromètre optique au début de chaque échantillon, pendant la croissance de la couche tampon d'InP.

### 2.2.2 Transition 2D-3D et croissance 3D

La diffraction du faisceau RHEED par une surface rugueuse ou présentant des BQs correspond à une diffraction de volume. Le diagramme de diffraction est le résultat d'une diffraction par transmission à travers les BQs ou à travers les aspérités de la surface. L'intersection du réseau réciproque 3D avec la sphère d'Ewald conduit à un diagramme de diffraction formé de points. Si la surface présente des facettes, le diagramme est constitué de chevrons en V, liés à la diffraction par des plans formant un angle avec la surface nominale [14]. Lors du passage du mode de croissance 2D couche par couche au mode 3D où les BQs se forment, le diagramme RHEED passe progressivement d'un diagramme de raies, caractéristique d'une diffraction sur la surface 2D, à un diagramme de taches de Bragg, caractéristique d'une diffraction par transmission à travers les BQs formées. La figure 2.4 montre un exemple du changement du diagramme RHEED pour une surface 2D puis 3D. Le suivi de l'intensité d'une tache de Bragg permet de définir une épaisseur critique de la couche de mouillage pour la transition 2D/3D. Cette épaisseur sera désignée dans la suite par EC (Epaisseur Critique). Ce terme recouvre plusieurs phénomènes physiques. Il existe une EC de relaxation plastique (création de dislocations) et une EC de relaxation élastique (formation de BQs). C'est à cette dernière que nous nous référerons par la suite.

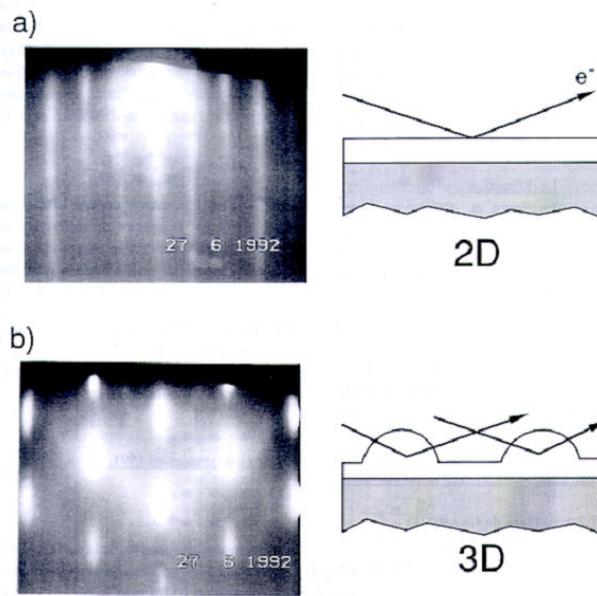


FIG. 2.4 – Schéma de la transition 2D-3D

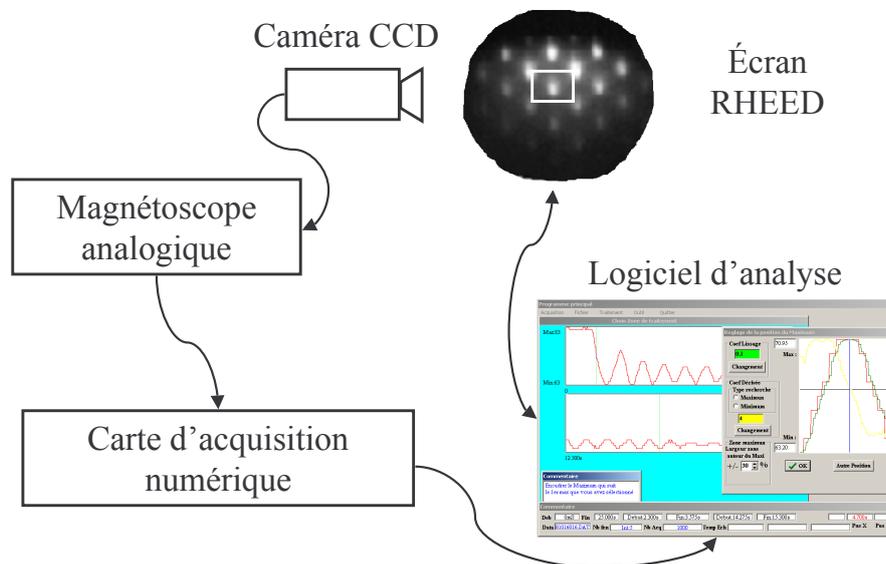


FIG. 2.5 – Schéma du dispositif expérimental d'enregistrement et traitement du RHEED

La mesure de l'intensité sur une tache de Bragg au cours du temps est habituellement obtenue en digitalisant le diagramme RHEED. Nous avons développé au cours de ce travail

un dispositif permettant non seulement le suivi « en direct » de l'évolution de l'intensité RHEED, mais aussi l'enregistrement pour une analyse ultérieure plus approfondie. Le système repose sur l'utilisation d'une caméra CCD, reliée à une carte d'acquisition numérique. Le traitement du film numérisé se fait grâce à un logiciel développé au CRHEA à Valbonne, qui permet de définir manuellement des fenêtres autour des spots diffractés et spéculaire. L'intensité lumineuse intégrée de ces fenêtres est enregistrée au cours du temps. La figure 2.5 montre le schéma d'enregistrement/traitement d'un diagramme RHEED. Le suivi *in situ* de la croissance des BQs grâce au RHEED permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de nucléation des BQs.

## 2.3 Microscopie à Force Atomique

### 2.3.1 Principe

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est une méthode à sonde locale permettant d'obtenir des informations comme la topographie de surface. Dans le cadre de l'étude de la croissance des BQs, l'AFM est un outil indispensable pour obtenir des informations structurales à trois dimensions tant qualitatives que quantitatives sur les BQs. La mesure se fait de façon très rapide car aucun traitement particulier n'est requis pour les échantillons. Les matériaux de type arséniures sont très stables à l'air (sauf s'ils contiennent de l'aluminium). Par exemple, l'épaisseur de la couche d'oxyde natif dans le système InAs/GaAs est inférieure à 1 nm après une semaine à l'air libre [123]. Le principe de l'AFM consiste à mesurer les déplacements verticaux d'une pointe montée sur un micro-levier (cantilever) déformable qui balaie la surface à étudier. La mesure par AFM repose sur les interactions pointe-surface. Ces interactions dépendent de la distance entre la pointe et la surface et peuvent être de nature attractives ou répulsives. Les forces en jeu sont de type Van Der Waals, capillaires, électrostatiques, ou magnétiques, selon les échantillons. La déflexion  $Z$  du levier de raideur  $k$  est proportionnelle à la valeur de ces forces  $F$  selon  $F=k.Z$ . Les mesures effectuées dans ce travail sont réalisées à l'aide d'un microscope AutoProbe CP (Park Scientific Instruments) dont la résolution théorique en  $Z$  est donnée inférieure à 0,5 Å. Ce microscope permet l'utilisation de plusieurs modes d'acquisition de la topographie de la surface. L'étude présentée ici est exclusivement basée sur l'utilisation de deux modes de mesure. Le premier, dit mode de « Contact », utilise les interactions de type répulsives, avec une distance pointe-surface minimale. Le second est appelé mode « Non-Contact » et utilise les interactions attractives à plus grande distance de la surface. La figure 2.6 présente un modèle de l'interaction pointe-échantillon.

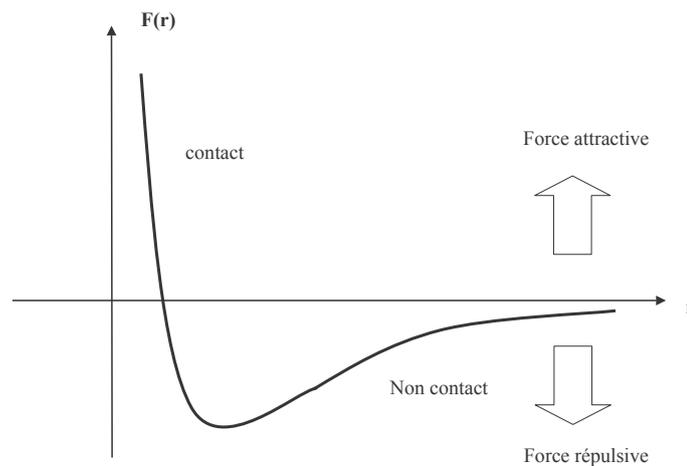


FIG. 2.6 – *Modèle simple de l'interaction pointe-échantillon*

### 2.3.2 Utilisation en mode contact

Ce mode repose sur la mesure de la déflexion du micro-levier, lors de la mise en contact de la pointe avec la surface. Cette déflexion est due aux forces répulsives entre les atomes de la surface et ceux de l'extrémité de la pointe. La pointe est solidaire de la tête de l'AFM, qui contient le capteur à déflexion mesurant la déformation du levier. Ce capteur utilise la réflexion d'un faisceau laser sur la face arrière du micro-levier, renvoyé vers un photodétecteur de position constitué de deux diodes. Le niveau de consigne est réglé de façon à mesurer une différence de potentiel nulle entre les deux diodes, dans le cas où le spot est centré sur le détecteur. Lorsque le micro levier fléchit, la position du spot se déplace sur le détecteur. Ce déplacement traduit l'amplitude de déflexion du micro-levier et va être interprété par l'électronique comme une variation de hauteur. Le scanner, constitué d'un tube en céramique piézoélectrique, est relié à une boucle de contre-réaction électronique. Ce système de contrôle mesure l'écart du signal mesuré à la sortie du PSPD avec la consigne et corrige la hauteur du scanner au cours du balayage de la surface de façon à retrouver le niveau consigne. Le signal d'erreur de la boucle de contre-réaction, envoyé au scanner, est traduit en variations topographiques. L'image obtenue par AFM est une matrice de 256 (512) lignes et 256 (512) colonnes contenant la cote  $Z$  échantillonnée, ce qui donne un ensemble de 65536 (262144) points décrivant la surface analysée. La figure 2.7 présente les différentes parties de l'AFM.

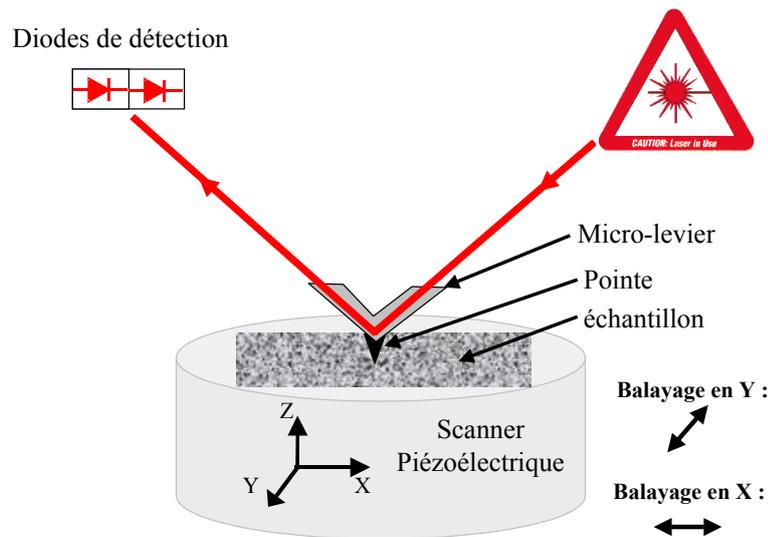


FIG. 2.7 – Schéma de principe de l'AFM

### Paramètres du logiciel de contrôle

Préalablement à la mesure de la topographie de l'échantillon il faut configurer le logiciel de contrôle de l'AFM selon le type de pointe utilisé. Dans le mode contact la précision est optimale mais le bruit parasite généré par la pointe, l'électronique de contrôle et l'environnement (vibrations sonores par exemple) est difficile à minimiser, surtout pour les plus petites tailles d'image. Dans ce mode de fonctionnement, l'image est le résultat de la correction au cours du temps de la hauteur pointe-surface par la boucle de contre-réaction. Cette boucle modifie la hauteur du tube piézoélectrique en se servant du signal de la photodiode. La vitesse de réaction de la correction de hauteur pour une variation du signal de la photodiode est définie par le gain, réglé par le logiciel de contrôle. Une méthode efficace pour ajuster le gain consiste à visionner en même temps la topographie d'une surface et le signal d'erreur (A-B). Si le gain est correctement réglé, cette « image d'erreur » sera presque plate.

### 2.3.3 Utilisation en mode Non-contact

Le mode « Non-Contact » a été inventé pour pallier à la médiocre qualité de certaines images AFM effectuées en mode contact, du fait de déformations élasto-plastiques de la surface (pression de la pointe sur les surfaces fragiles), et au bruit dû aux forces de frottement. Le principe de fonctionnement de ce mode est similaire à celui décrit précé-

demment, si ce n'est que dans ce cas la pointe est mise en vibration à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Le signal mesuré par la PSPD est de nature alternative. L'amplitude du signal est sensible aux gradients de force qui varient en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon. L'image topographique est obtenue en contrôlant ces changements d'amplitude à l'aide de la boucle de contre-réaction. L'avantage de ce mode d'imagerie est de pouvoir caractériser des surfaces fragiles sans les endommager et de diminuer la possibilité de contamination de la pointe par l'échantillon (menant à des artefacts de mesure). Il présente cependant un inconvénient majeur. Les forces mises en jeu dans ce mode sont de six ordres de grandeur inférieures à celle du mode contact, ce qui rend la mesure difficile. En raison de cette difficulté, et comme la précision est identique pour les deux modes utilisés, le mode contact a été privilégié.

### 2.3.4 Pointes AFM utilisées

Au cours de ce travail nous avons travaillé principalement avec des pointes Ultralevers 06A (UL), présentée sur la figure 2.8, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Pointe et levier en nitrure de silicium
- Epaisseur du micro-levier  $0,6 \mu\text{m}$
- Constante de force  $k = 0,16 \text{ N/m}$
- Fréquence de résonance  $25 \text{ kHz}$
- Rayon de courbure de la pointe  $< 20 \text{ nm}$

Les caractéristiques principales de ces pointes sont un faible rayon de courbure, une faible constante de force et l'utilisation d'un microlevier de forme triangulaire (figure 2.8 (a)), utilisé pour minimiser l'influence des effets de torsion sur la détection des variations de hauteurs au niveau du détecteur PSPD. La figure 2.8 (b) montre la forme des pointes UL, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) et la figure 2.8 (c) le détail de l'extrémité de la pointe UL06A par MET. Malgré des propriétés nominales correctes, il existe expérimentalement des différences notables entre les pointes d'un même lot.

### 2.3.5 Effets de convolution avec la pointe

Malgré sa facilité de mise en œuvre, la détermination précise des dimensions des BQs est difficile à l'AFM, car l'image résultant du passage de la pointe sur l'échantillon est une convolution de la topographie de la surface avec la pointe [124], [125], [126], [127]. L'image finale des BQs dépendant fortement de la qualité de la pointe (rayon de courbure), chaque pointe est testée sur l'échantillon de référence, possédant une forte densité de BQs,

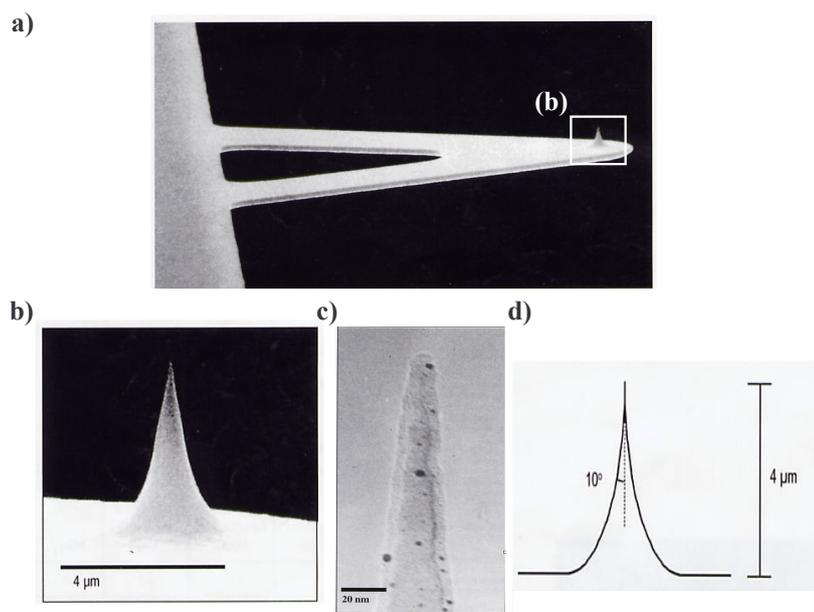


FIG. 2.8 – *Microlevier Ultralever avec pointe conique en SiO<sub>2</sub> (a), vue du détail de la pointe par MEB (b), détail de la pointe par MET (c) et schéma de la pointe (d).*

facettées, et présentant un ordre latéral. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 2.9 l'échantillon de référence, imagé consécutivement par 3 pointes UL06A nominale-ment identiques. L'étude statistique permet d'obtenir la densité et le diamètre moyen des BQs, qui sont reportés au bas des images sur la figure. La première pointe donne une densité de  $6,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  et un diamètre de 37 nm. Si la pointe est de bonne qualité, l'image montre alors un taux de couverture de la surface très important et un début de coalescence des BQs. Néanmoins, la figure 2.9 (b) montre que ce n'est pas le cas. Les BQs sont en fait bien séparées et le taux de couverture de la surface est plus faible. De plus, en regardant attentivement l'image, la forme réelle des BQs est discernable (losange allongé dans une direction, en vue du dessus). Le diamètre moyen atteint sa valeur typique de 31 nm. Les différences constatées entre ces deux images permettent d'affirmer que la première pointe n'est pas apte à tester cet échantillon : son rayon de courbure étant trop important, il conduit artificiellement à sous-évaluer la densité, à sur-estimer le taux de couverture, à modifier la forme des BQs (arrondie au lieu de facettée), et à surestimer leur diamètre moyen. L'image obtenue sur la figure 2.9 (c) est exceptionnelle. La densité mesurée reste équivalente à celle de l'image (b), mais la valeur du diamètre moyen est bien plus faible (22 nm) ; il atteint quasiment sa valeur « réelle », telle que déterminée par MET ( $\approx 20 \text{ nm}$ ). On peut alors supposer que le rayon de courbure de cette pointe est anormalement plus faible que sa valeur nominale. Il peut s'agir, par exemple, d'une pointe cassée, dont il reste

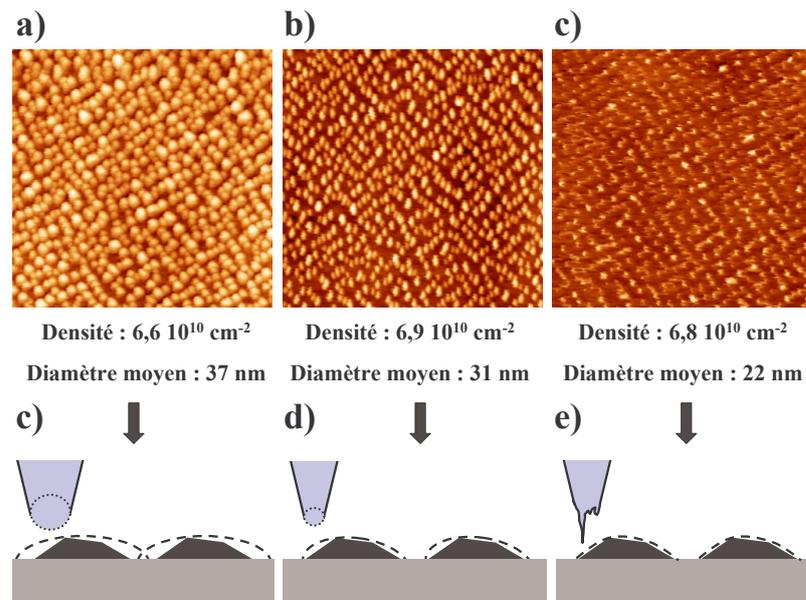


FIG. 2.9 – Trois images AFM d'un même plan de BQs en utilisant par trois pointes UL06A par ordre décroissant de rayon de courbure (a, b, c) et schéma de la convolution avec la pointe dans chaque cas (d, e, f). Les traits en pointillés représentent l'image obtenue après passage de la pointe sur l'échantillon.

un petit bout pointu qui dépasse (schéma (f)), la fragilité de cette extrémité expliquant alors le bruit important constaté sur l'image (c).

En résumé, on voit que les pointes les plus adaptées à une mesure correcte des dimensions des BQs sont celles du type (b). Afin de sélectionner les meilleures pointes, chaque pointe est testée sur l'échantillon présentant la densité la plus forte et des dimensions latérales les plus faibles obtenues au cours de ce travail.

### 2.3.6 Echantillonnage numérique

Les résolutions numériques standard des images AFM réalisées au cours de ce travail sont de 256 x 256 ou 512 x 512 points. Les hauteurs des BQs varient de 2 nm à 10 nm et le diamètre de leur base varie de 20 à 60 nm. Le nombre de points alloués à chaque BQ varie donc en fonction de la taille de l'image réalisée et de la dimension des BQs. Un rapide calcul montre que pour une densité standard de BQs, une image de 0,5 x 0,5  $\mu\text{m}^2$  alloue 100 points de mesures pour chaque BQ en résolution 256x256 points. Expérimentalement, peu d'images de tailles inférieures à 0,5 x 0,5  $\mu\text{m}^2$  sont réalisées, car ces faibles dimensions induisent, expérimentalement, un bruit plus important. Les tailles d'image choisies pour

obtenir différentes informations sur les BQs résultent ainsi d'un compromis permanent. Des images de grandes tailles et de haute résolution sont réalisées pour observer l'homogénéité de la surface et réaliser des transformées numériques de Fourier (2D-FFT). Une taille intermédiaire de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  est choisie pour le traitement statistique de la densité et les mesures de hauteurs et diamètres. Enfin des images de  $0,5 \times 0,5$  à  $0,1 \times 0,1 \mu\text{m}^2$  sont réalisées pour tenter d'observer les facettes des BQs.

### 2.3.7 Dérive en cours de mesure et distorsions des BQs

Expérimentalement, une dérive aléatoire (présente ou non) est constatée, de l'ordre de  $0,3 \text{ nm/s}$  du scanner en cours d'acquisition de l'image. Cette dérive peut déformer les BQs et induire une erreur quant à la présence d'une direction d'élongation privilégiée. De plus il peut y avoir une légère rotation durant l'acquisition d'une image, amenant une distorsion de l'image. La solution consiste à multiplier les mesures sur un échantillon, à différents endroits, durant une journée de manipulations et même à répéter les mesures sur plusieurs jours avec différentes pointes. Le paramètre de reproductibilité du résultat au cours de ces multiples acquisitions permet de garantir les résultats expérimentaux.

### 2.3.8 Utilisation de logiciels de traitement d'image

L'image est constituée d'un tableau (X, Y) des hauteurs échantillonnées au cours du balayage. On peut représenter l'image en niveau de gris ou construire une image en relief. La première étape du traitement de l'image consiste à s'affranchir des déformations occasionnées par l'angle que forme l'échantillon avec le plan de la pointe et des déformations induites par l'utilisation du tube piézo-électrique. Pour des images de taille inférieure à  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ , les déformations liées au tube piézo-électriques sont faibles. Il suffit d'ajuster le niveau de base à l'aide d'un polynôme du premier ordre (plan incliné). Pour des tailles supérieures, un polynôme du second, voire troisième ordre est nécessaire pour compenser les déformations liées au piézo-tube. Cet ajustement est délicat car il peut dans certains cas déformer le plan de base de l'image.

La détermination de la densité, de la hauteur, du rayon et de l'organisation spatiale des BQs est utile pour comprendre les mécanismes de croissance dont ils résultent. Cependant, les algorithmes classiquement utilisés (threshold segmentation) pour ce genre de problème (détection de grains) se heurtent à de grosses difficultés dans notre cas. La principale raison tient à ce que la surface de base est bruitée et généralement non plane. La frontière des BQs est floue, ce qui présente un obstacle majeur à une détection fiable des rayons

des particules. L'acquisition d'un logiciel, SPM Image Magic <sup>1</sup>, spécifiquement dédié au comptage et à la détermination quantitative des tailles de BQs, développé au Ioffe Institute de St Petersburg, a résolu le problème. Ce logiciel utilise un algorithme original pour déterminer la frontière des BQs. Tout d'abord il détermine les maxima de la surface de l'image et dessine ensuite les contours. Pour ce faire, un « point de vue » est choisi à l'intérieur de la BQ, comme le présente la figure 2.10. Tous les pixels de l'image visibles

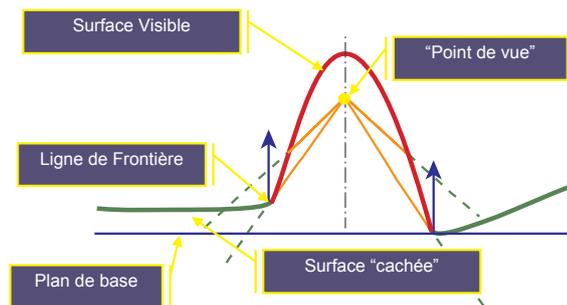


FIG. 2.10 – Position du point de vue utilisé pour détecter les frontières de la BQ.

de ce point de vue sont comptés comme internes à la BQs. La ligne d'horizon est la limite de la particule. Le test de cet algorithme montre que cette définition de la limite d'une BQ est très peu dépendante du bruit et de la position du point de vue. Les erreurs de tracé sont supprimées par filtrage et détection de collision avec une autre particule. La figure 2.11 présente une comparaison de deux méthodes de détection des BQs. Dans un premier cas figure 2.11 (haut), une segmentation par seuillage (threshold segmentation) est réalisée. Les cercles montrent les artefacts résultant de cette méthode : (a) surface surélevée comptée comme une BQ, (b) petites BQs ignorées, (c) deux BQs proches comptées comme une seule grosse BQ. A cause de ces limites, il y a erreur sur la détermination de la densité et des rayons. Dans le cas de l'utilisation du logiciel SPM Image Magic, les artefacts (a), (b), et (c) sont supprimés et la densité correspond à celle qui peut être déterminée « manuellement ». Un avantage supplémentaire de ce logiciel est de fournir immédiatement toutes les données sur chaque BQ : hauteur, rayon, surface de la base, volume réel, position spatiale, ce qui rend plus rapide l'analyse des images. Le logiciel WsxM <sup>2</sup> a aussi été utilisé. Il permet la visualisation en 3D et des analyses classiques comme la réalisation d'une coupe

<sup>1</sup>Version d'évaluation et caractéristiques du logiciel disponibles sur : <http://www.geocities.com/alexkryzh/>

<sup>2</sup>Logiciel gratuit disponible sur : <http://www.nanotec.es>

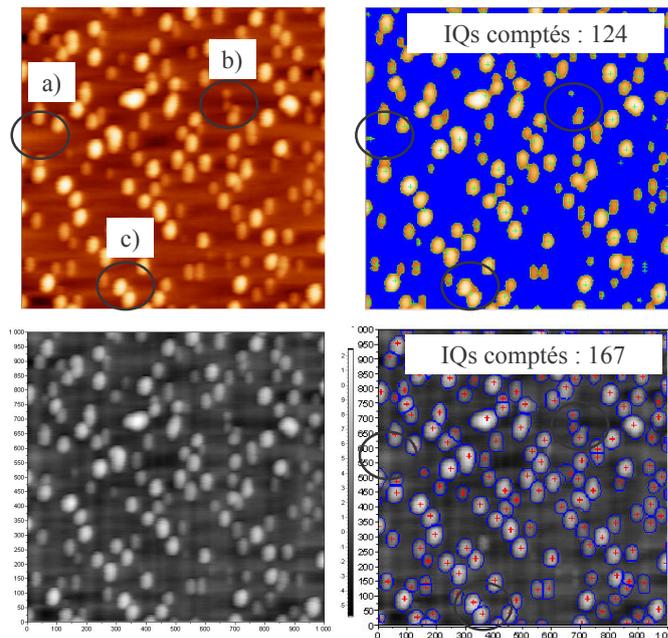


FIG. 2.11 – Comparatif de l’analyse d’une image AFM par une méthode classique (haut) et par le logiciel spécialement dédié (bas)

de l’image dans une direction, de la transformée de Fourier numérique (2D-FFT) et de la fonction d’autocorrélation à deux dimensions.

### Utilité de la transformée de Fourier 2D et de l’autocorrélation

Sur des échantillons présentant une organisation spatiale dans le plan, La transformée de Fourier numérique (2D-FFT) et l’autocorrélation des images AFM font ressortir l’organisation dans le plan, respectivement dans l’espace réciproque et l’espace réel. La figure 2.12 montre l’image AFM de départ ainsi qu’un zoom sur l’image 2D-FFT et d’autocorrélation. La fonction d’autocorrélation est définie par :

$$G(k_1, k_2) = \sum f(x, y) \times f(x + k_1, y + k_2)$$

Où  $f(x,y)$  est la matrice composant l’image. Cette équation prend l’image et la même image décalée d’une distance  $k_1$  et  $k_2$  suivant les axes X et Y par rapport au centre de l’image. L’image résultante,  $G(k_1, k_2)$  mesure le degré de similitude de l’image avec elle même décalée de  $k_1$  et  $k_2$ . Plus l’image et son équivalent décalé sont semblables, plus la valeur de l’autocorrélation sera élevée. La valeur maximum est atteinte au centre de l’image (où  $k_1$  et  $k_2$  sont nuls). Une périodicité dans l’image sera représentée comme un motif périodique dans l’image d’autocorrélation, comme le montre la figure 2.12.

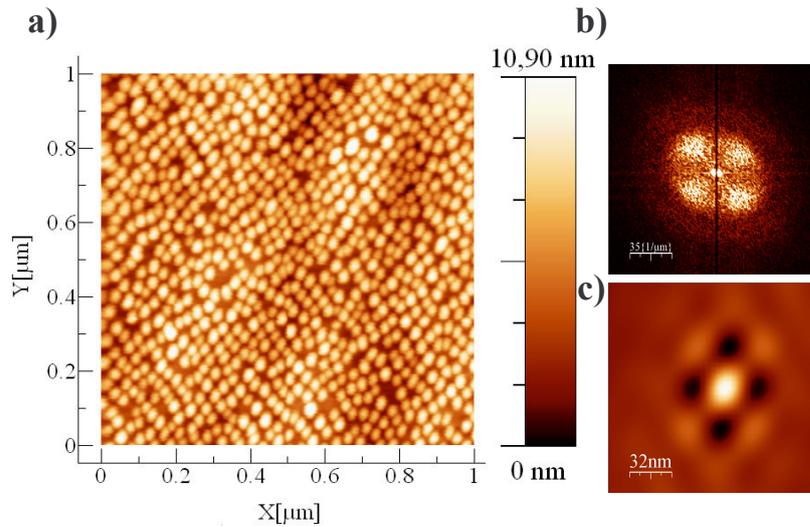


FIG. 2.12 – Image AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (a) présentant un ordre des BQs dans le plan. Détails de l'image de 2D-FFT correspondante (b) et de l'autocorrélation (c)

## 2.4 Microscopie électronique en transmission

Nous ne donnerons ici que quelques rapides informations sur cette technique sans rentrer dans les détails. La microscopie électronique à transmission (MET) repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une fine couche de matériau que ce faisceau traverse. Une longue procédure d'amincissement mécanique et par bombardement ionique de l'échantillon est nécessaire pour permettre la traversée des électrons. Cette procédure ne sera pas décrite ici. La qualité des images obtenues dépend fortement de ce travail d'amincissement. La figure 2.13 montre le schéma d'un microscope électronique à transmission. Après la traversée de l'échantillon (objet), les faisceaux d'électrons sont focalisés par la lentille objectif. Le MET permet de former l'image soit à partir du plan focal (mode de diffraction) soit à partir du plan image (mode image). Un système de lentilles est utilisé pour faire des agrandissements variables. L'image formée à partir du plan focal permet d'observer le diagramme de diffraction et d'accéder ainsi à des informations dans le réseau réciproque. L'image obtenue sur le plan d'observation est liée à la probabilité de passage des électrons à la sortie de l'objet, convoluée par la fonction de transfert du microscope. L'image obtenue résulte de phénomènes de diffusion et d'absorption subis sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Le contraste de l'image n'étant pas naturellement utilisable, il est renforcé en faisant interférer plusieurs faisceaux diffractés et/ou transmis pour obtenir un contraste de phase. Pour le contraste de diffraction un seul faisceau diffracté (image

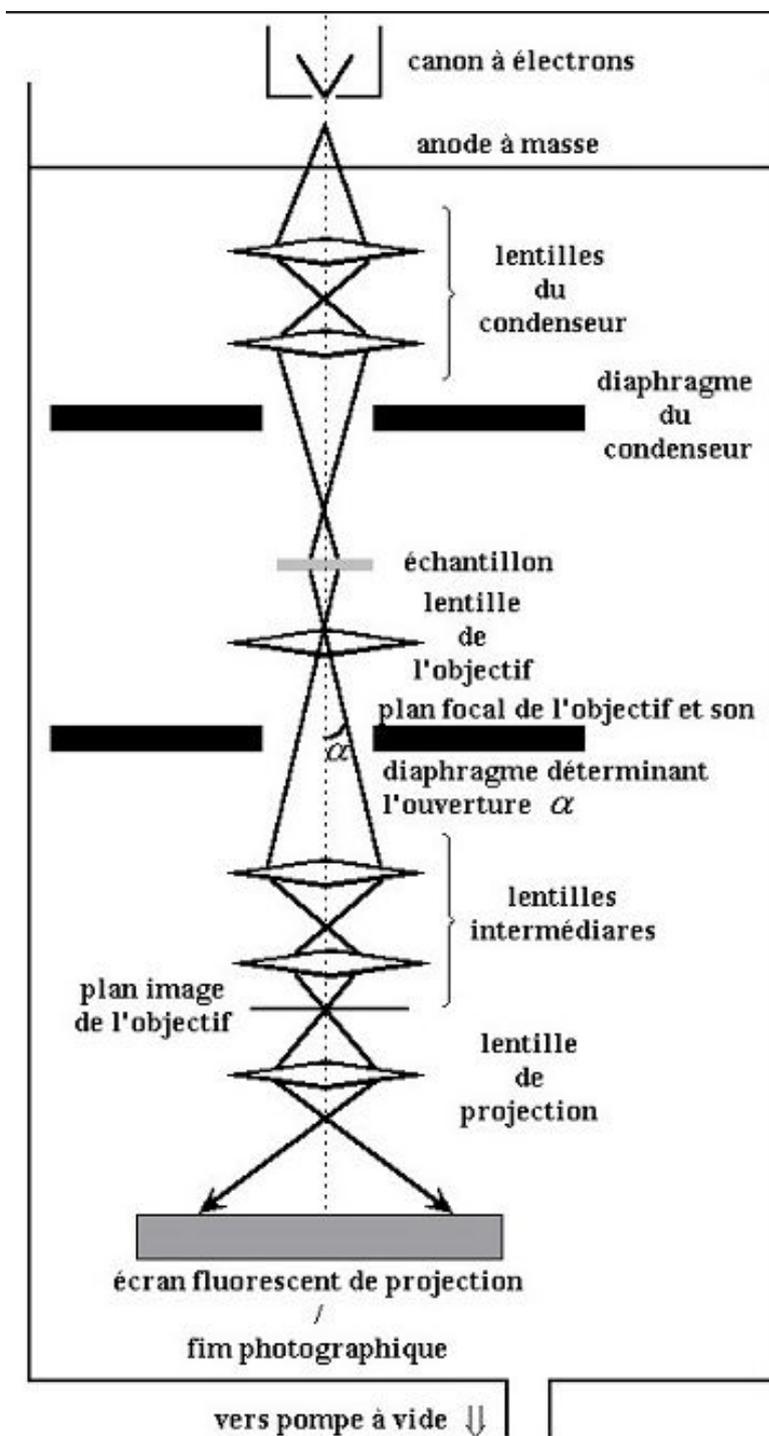


FIG. 2.13 – Schéma de principe du MET

en champ sombre) ou transmis (image en champ clair) est sélectionné. Le cristal à imager est orienté de façon à ce qu'une seule tache diffractée soit exactement dans les conditions de Bragg. Le contraste de diffraction provient des inhomogénéités de la matière. Celles-ci ont principalement deux origines : la nature chimique des atomes (numéro atomique  $Z$ ) et les déformations des plans (champs de contraintes). Les images présentées dans ce travail ont été obtenues par Anne Ponchet, du CEMES de Toulouse, sur un microscope Philips CM20 à 200 kV. Les BQs peuvent être observées en vue plane (vue du dessus) ou en vue de coupe (cross-section). Pour nos BQs sur InP(113)B, la vue plane est réalisée selon la direction [113] et les taches de diffraction sélectionnées sont  $g_{220}$   $g_{2-20}$ . Pour la vue en coupe, l'échantillon est aminci selon les directions de haute symétrie [1-10] et [33-2] et imagé selon [-1-1-3] en utilisant la tache  $g_{113}$  ou  $g_{002}$ .

## 2.5 Photoluminescence Continue

### 2.5.1 Introduction et principe

La photoluminescence continue (PL) mesure l'émission de lumière d'un matériau soumis à une excitation lumineuse. La position en énergie, la largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) et l'intensité intégrée renseignent sur les propriétés électroniques du système étudié. Le principe de la mesure repose sur l'utilisation d'une source de lumière intense (laser) pour générer par absorption des paires électron-trou dans un matériau de bande interdite plus faible que l'énergie des photons incidents. Les porteurs photo-crées relaxent par différentes voies vers les niveaux de bas de bande où ils se recombinent par émission spontanée (figure 2.14). La PL-c dépend des temps de vie des processus de relaxation des porteurs. Dans le cas d'une relaxation efficace et d'une faible intensité d'excitation, l'énergie de luminescence correspond aux transitions fondamentales des structures étudiées. Cette méthode nous permet donc de caractériser une couche active et d'en observer la qualité optique.

### 2.5.2 Banc expérimental

Le schéma du banc expérimental est présenté sur la figure 2.15. La source de lumière excitatrice est un laser Krypton émettant à 647 nm (1,916 eV) et d'une puissance utile maximale de 300 mW, ou d'un laser He-Ne de faible puissance (15 mW) émettant à 632,8 nm. Le diamètre de la tache incidente sur l'échantillon est d'environ 100  $\mu\text{m}$ . La puissance arrivant à la surface à 100 mW est donc de 100  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  ce qui permet d'évaluer

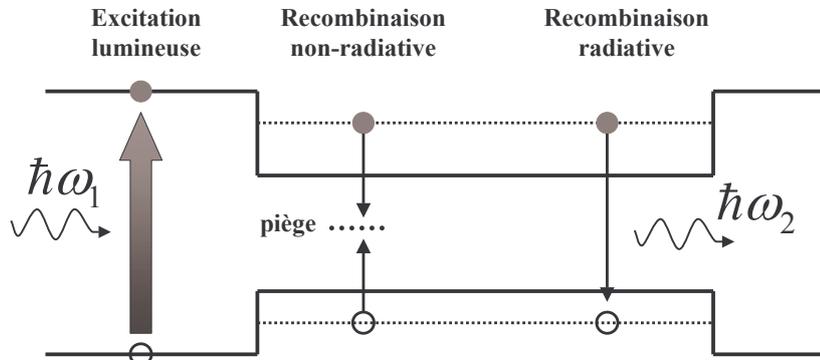


FIG. 2.14 – Schéma de principe de la PL

la densité de porteurs photo-crées à  $100 \mu\text{m}^{-2}$  dans InP à 300K. Le signal d'entrée est échantillonné par un hacheur mécanique pour la détection synchrone. L'émission est collectée par un miroir elliptique et dispersée par un monochromateur Jobin Yvon HR1000 (1 m de focale). La détection est assurée par un détecteur PbS, refroidi par Peltier, ou par un détecteur Ge refroidi à l'azote liquide. Il est possible de faire des mesures à température ambiante, à la température de l'azote liquide et à celle de l'hélium liquide au moyen de deux cryostats. La puissance d'excitation peut être diminuée grâce à des filtres de densité optique.

### 2.5.3 Caractéristiques d'un spectre de Photoluminescence

La position énergétique et la forme d'un spectre de PL dépendent de plusieurs paramètres. On peut écrire le coefficient d'émission spontanée  $R_{spont}$  sous la forme :

$$R_{spont}(E) = \rho(E) \times f_c(E_2) \times (1 - f_v(E_1)) \times M_{CV}^2$$

Où  $\rho(E)$  représente la densité d'états jointe,  $E=E_2-E_1$  est l'énergie de la transition considérée ( $E_1$  et  $E_2$  sont les énergies respectivement de trous et d'électrons),  $f_c$  ( $f_v$ ) la distribution de Fermi pour les trous (électrons). Le terme  $M_{CV}$  est l'élément de matrice des transitions optiques interbandes. La densité d'états jointe dépend fortement de la forme du

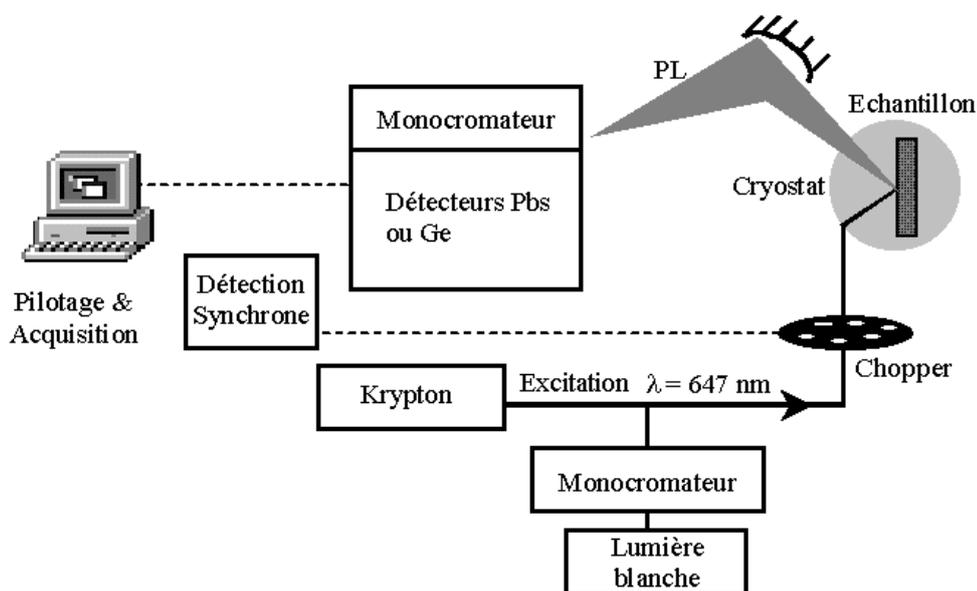


FIG. 2.15 – Banc expérimental de PL

confinement quantique (3D pour le massif, 2D pour les puits quantiques, 1D pour les fils quantiques, 0D pour les boîtes quantiques) et modifie ainsi la « forme » du spectre de photoluminescence. Les deux exemples présentés ici, pour l'émission de photoluminescence, sont les puits quantiques et les BQs.

#### 2.5.4 Photoluminescence d'un puits quantique et de BQs

Un puits quantique consiste en une couche d'un matériau semiconducteur A inséré dans un semiconducteur B. Dans ce type de structure, les électrons ne sont confinés que suivant la direction de croissance. La densité d'états jointe présente, dans le cas d'un puits quantique, une forme de *heavyside*. A basse température (0K), le spectre de PL peut être modélisé par une gaussienne. La largeur reflète les fluctuations d'épaisseur du puits. Lorsque la température est augmentée, les électrons (et les trous) peuplent les bandes, et l'on observe un élargissement des pics de PL suivant les hautes énergies. Ce résultat illustre que le spectre de PL est le produit de la densité d'états jointe par les fonctions de Fermi. On observe également, lorsque la température augmente, une diminution du rendement de PL (deux ordre de grandeur typiquement). Elle provient de la délocalisation des porteurs à haute température qui favorise leur piégeage par des centres de recombinaisons

non radiatives. Dans une BQ, les électrons (et les trous) sont confinés suivant les trois directions de l'espace. Dans ce cas la densité d'états jointe dans une BQ correspond à des distributions de Dirac. Chaque BQ, prise séparément, donne donc un pic très fin à basse température. Le faisceau laser sondant une surface importante de l'échantillon, le spectre de luminescence est large (typiquement quelques dizaines de meV), et résulte de l'ensemble des émissions provenant des différentes BQs. La largeur à mi-hauteur (FWHM) renseigne alors sur la dispersion inhomogène des BQs. La couche de mouillage (WL) au-dessus de laquelle sont formés les BQs constitue un puits quantique, dont l'émission est parfois visible à basse température.

---

---

## CHAPITRE 3

---

### Evolution des boîtes quantiques en fonction des paramètres de croissance

Nous commençons les études de croissance par une étude de la phase de nucléation, via la mesure de l'épaisseur critique de transition 2D/3D par RHEED en fonction de l'épaisseur, de la nature la couche tampon (InP ou GaInAs en accord de maille) et de la température de croissance. Ensuite, l'influence de la pression d'arsenic sur les caractéristiques structurales et optiques des BQs est étudiée par AFM et PL. Enfin, nous étudions l'influence de l'épaisseur déposée d'InAs sur les propriétés des BQs optimisées par le flux d'arsenic.

### 3.1 Etude de l'épaisseur critique par RHEED

#### 3.1.1 Introduction

Les BQs InAs/InP ont fait l'objet de nombreuses études par des techniques *ex situ* de caractérisation telles que : la microscopie à force atomique (AFM), la Microscopie Electronique en Transmission (MET) et photoluminescence continue (PL). La diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED) permet de réaliser des mesures *in situ*. Le RHEED rend possible l'étude des premiers stades de la croissance des BQs et per-

met ainsi de remonter à leurs mécanismes de formation. L'épaisseur Critique (EC) de transition 2D/3D est définie au RHEED par une rapide transformation d'un diagramme de diffraction constitué de raies (caractéristique d'une croissance bidimensionnelle) en un diagramme de diffraction de taches (caractéristique d'une diffraction de volume), associé à la formation des BQs. De nombreux travaux ont porté sur la détermination de l'EC par RHEED dans les systèmes de matériaux tels que Ge/Si et InAs/GaAs. Dans le système InAs/InP, la détermination de l'EC par cette méthode a été beaucoup moins développée. Les ECs de formation de BQs et de fils quantiques d'In(Ga)As ont été déterminées pour des dépôts effectués sur substrat InP(001), pour différentes couches tampons [128], [129], [80], [130], [131]. Par contre, aucune détermination de l'épaisseur critique sur InP (113)B n'a fait l'objet de publication. Nous présentons ici l'étude de l'influence de deux paramètres expérimentaux : la température de croissance et la nature de la couche tampon sur l'épaisseur critique de BQs d'InAs/InP(113)B.

### 3.1.2 Etude expérimentale

Les mesures sont réalisées sur substrat InP(113)B uniquement. L'étalonnage de la température est réalisé par la fusion d'un morceau d'InSb ( $T_{fusion}=525\text{ °C}$ ) collé sur le support en molybdène à côté du substrat d'InP (113)B. Après désorption de l'oxyde natif à  $530\text{ °C}$  environ, une couche tampon d'InP est déposée à  $480\text{ °C}$ . Les détails de la croissance sont présentés sur la figure 3.1, qui montre les séquences de caches utilisées pour la croissance sur couche tampon d'InP (a) et de GaInAs (b). Les durées des séquences de croissance d'InAs, en mode « PAUSE », sont contrôlées manuellement par l'expérimentateur. Les BQs sont formées à une faible vitesse croissance de  $0,1\text{ MC/s}$  (équivalent (001)), pour permettre une détermination précise de l'EC au RHEED. Nous étudions l'effet de la température de croissance sur l'EC des BQs entre  $380$  et  $500\text{ °C}$ . Cette température est modifiée entre chaque séquence de formation de BQs durant la croissance d'une couche tampon épaisse. Entre chaque nouvelle température, les BQs formées sont supprimées par échange As/P durant un arrêt de croissance (AC) sous flux de  $P_2$  suffisamment long pour retrouver un diagramme RHEED de type 2D. L'observation expérimentale par RHEED de la rugosification de la couche de GaInAs sur (113)B nous a conduits à introduire une couche supplémentaire d'InP entre chaque couche tampon de GaInAs afin de lisser le front de croissance. L'accolade sur la figure 3.1 identifie la boucle qui permet de faire des mesures à différentes températures de substrat. L'utilisation du même échantillon pour plusieurs mesures peut induire une dégradation de la surface sur laquelle les BQs sont formées, en particulier dans le cas des dernières séquences de formation de BQs. Afin de s'assurer que cet effet est négligeable, la première mesure est répétée à la fin de l'échantillon. La valeur

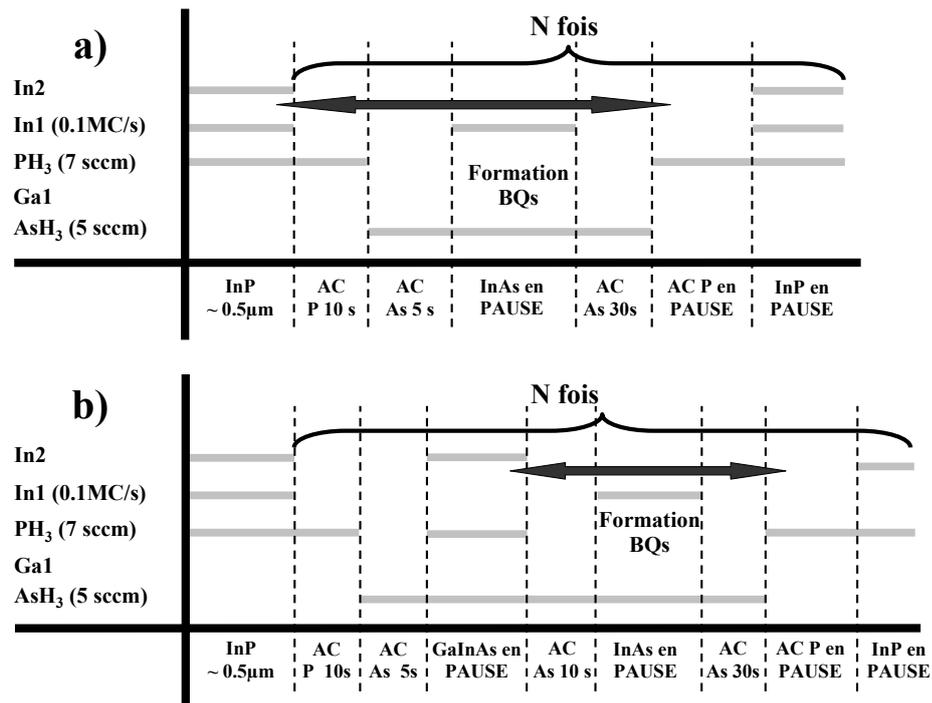


FIG. 3.1 – Séquences de caches pour les échantillons des séries EC en fonction de la température pour la croissance sur couche tampon InP (a) et GaInAs (b).

de l'EC étant identique, nous avons considéré que l'emploi du même substrat ne perturbe pas la mesure.

La figure 3.2 montre les clichés des trois phases importantes observées par la caméra CCD : croissance 2D, transition 2D/3D et croissance 3D. Le cadre blanc sur cette figure correspond à la fenêtre choisie pour intégrer l'intensité RHEED au cours du temps. L'intensité mesurée à l'endroit où apparaît le spot 3D augmente rapidement au moment de la transition puis se stabilise (figure 3.3). La valeur de l'épaisseur critique est déterminée par l'intersection de la tangente à la courbe au point d'inflexion avec le niveau de base, correspondant au minimum d'intensité. Afin d'évaluer la précision des mesures et de s'assurer de la reproductibilité, les mesures sont répétées sur plusieurs fenêtres et les valeurs données pour l'EC correspondent à des moyennes statistiques. L'EC est donnée en MC sur (113)B. Une monocouche sur (113) correspond à 0,603 MC sur (001).

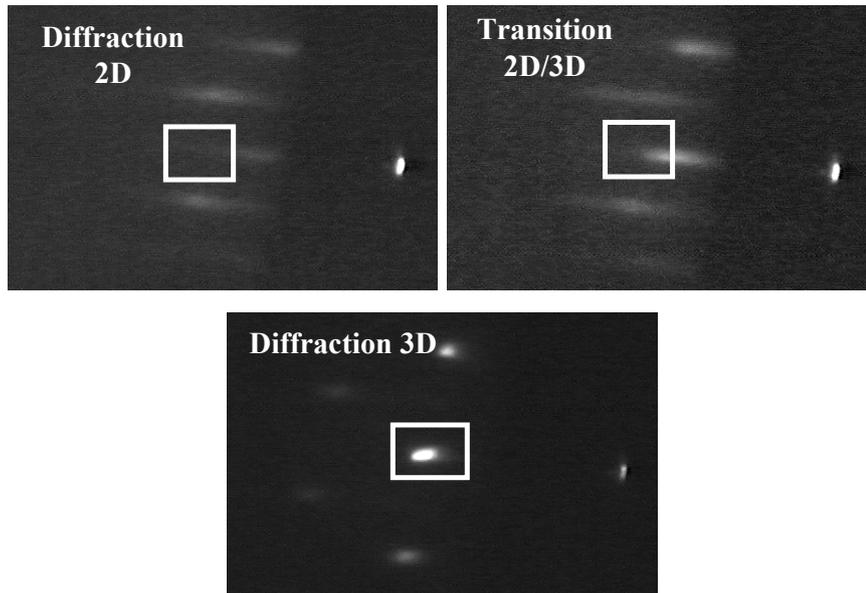


FIG. 3.2 – Clichés issus de l'enregistrement RHEED pour la diffraction 2D, le moment de la transition 2D/3D à l'EC et la diffraction 3D des BQs.

### 3.1.3 Influence de la couche tampon sur l'EC

La figure 3.3 montre la variation de l'intensité RHEED lors du dépôt d'InAs sur des couches tampons d'InP et de GaInAs. Les valeurs d'EC obtenues sont de  $1,35 \pm 0,15$  MC

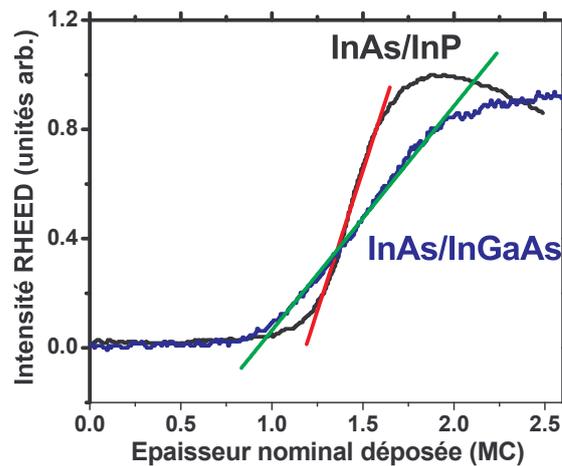


FIG. 3.3 – Evolution de l'intensité RHEED d'une tache de diffraction 3D en fonction de l'épaisseur déposée sur InP et GaInAs à 480° C.

pour InAs/InP et  $0,95 \pm 0,15$  MC pour InAs/InGaAs à 480° C. On peut remarquer que

l'EC déterminée sur la couche tampon d'InP se situe dans la même gamme que la valeur de l'EC reportée dans le système InAs/GaAs ( $\approx 1,7$  MC), et ce malgré la différence de désaccord de maille entre les deux systèmes. Plus surprenante est l'obtention de BQs sur InGaAs pour des dépôts inférieurs à 1 MC. En effet dans le mode de croissance Stranski-Krastanow, la couche commence par mouiller la surface avant de former des BQs, l'EC est alors au moins égale à 1 MC. Enfin, il est étonnant d'obtenir des EC aussi différentes pour des dépôts sur InGaAs et InP. En première approximation (voir chapitre 1), l'épaisseur de la couche de mouillage dépend de l'énergie de surface d'InAs et du désaccord de maille. Par conséquent elle est indépendante de la nature de la couche tampon.

### 3.1.4 Evolution de l'EC en fonction de la température de croissance

Les températures de substrat entre 360 et 520°C ont été étudiées. En dessous de 360°C, l'intensité RHEED diminue fortement, du fait de la forte rugosité de la surface à cette température. A partir de 530°C, la réévaporation de l'indium devient importante et l'EC ne correspond pas à la quantité de matière disponible en surface. Entre ces deux valeurs extrêmes, ces deux effets sont limités et la mesure de l'EC est possible. La figure 3.4 présente le bilan des résultats de mesures d'EC obtenues en fonction de la température pour la croissance sur les deux couches tampons InP et GaInAs. Les graphes (A1) et (B1) de cette figure présentent l'évolution de l'intensité RHEED d'une tache de diffraction 3D respectivement pour la croissance sur InP et sur GaInAs. On peut remarquer tout d'abord que la pente des courbes est plus faible à basse température (360-380°C) pour la croissance sur les deux couches tampons (figures 3.4 (A1) et (B1)). Cette pente plus faible est attribuée à la cinétique de transition 2D/3D. Il est probable que cet effet résulte d'une limitation de la formation des BQs à très basse température, du fait de la faible mobilité des adatoms d'In. La nucléation des BQs est alors plus difficile, ce qui se traduit par une étape de transition 2D/3D plus longue, induisant une variation de l'intensité intégrée sur le spot de diffraction de volume moins brutale que pour la croissance à plus forte température. D'autre part, les graphes 3.4 (A1) et (B1) montrent que l'EC varie beaucoup avec la température pour la croissance sur InP et peu pour la croissance sur GaInAs. Les graphes 3.4 (A2) et (B2) permettent de quantifier ces évolutions. Pour la croissance sur une couche tampon d'InP, l'EC subit une forte augmentation avec la diminution de la température, passant de 0,9 MC pour 520°C à 2,9 MC pour 360°C, de façon progressive, comme le montre le graphe 3.4 (A2). A noter que l'incertitude sur la valeur de l'EC à 360°C est grande du fait de la faible intensité RHEED à cette température. Dans le cas de la croissance sur InGaAs, la diminution de la température affecte peu la valeur de l'EC

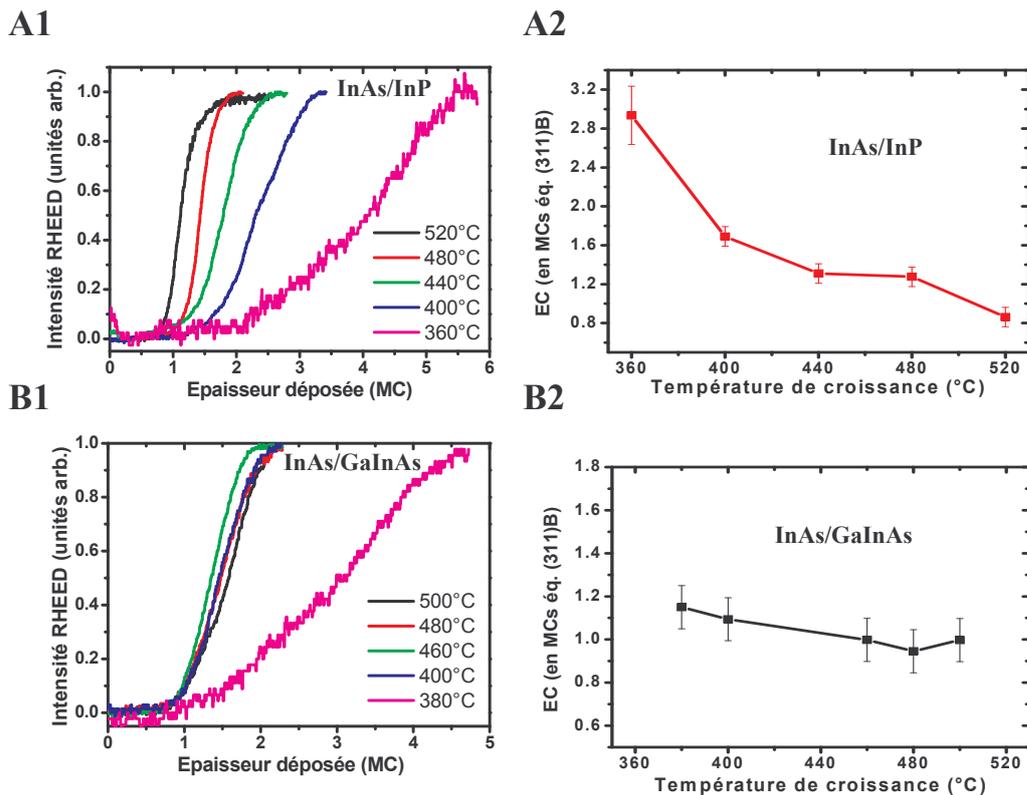


FIG. 3.4 – Evolution de l'intensité RHEED d'une tache de diffraction 3D en fonction de l'épaisseur déposée sur InP et GaInAs (A1 et B1) et évolution de l'EC en fonction de la température de croissance pour ces deux couches tampon (A2 et B2). L'incertitude sur la détermination de l'EC est indiquée par des segments.

qui augmente légèrement de 0,95 MC pour 480°C à 1,15 MC pour 380°C, comme illustré par le graphe 3.4 (A2).

### 3.1.5 Discussion et interprétation

Les variations d'EC avec la nature de la couche tampon ou avec la température sont difficiles à interpréter. En effet, l'EC est principalement contrôlée par le désaccord de maille et l'énergie de surface d'InAs, et une forte évolution de ces paramètres avec la température est inhabituelle. Les autres paramètres intervenant dans l'épaisseur de la couche de mouillage sont l'énergie d'interface (formation de liaison à l'interface) et l'effet de la reconstruction de surface sur l'énergie de surface [132], [133]. Une modification de ces paramètres peut expliquer les différences d'EC observées pour des couches tampons

de natures différentes. Cependant, ces effets sont classiquement considérés comme étant du second ordre.

Aussi pour analyser nos résultats, nous considérons que la quantité d'InAs en surface ne correspond pas à la quantité d'InAs déposée. En d'autres termes, il existe d'autres « sources » d'indium. Dans le cas du dépôt d'InAs sur InP, la croissance est tributaire du phénomène d'échange As/P, qui n'existe pas sur InGaAs. Pour la première monocouche, l'échange As/P est thermiquement activé et suit une loi de type Arrhenius avec la température. A une température de croissance suffisamment haute, l'échange P/As conduit à une augmentation de la quantité d'InAs disponible pour la formation des BQs, par rapport à l'épaisseur nominale déposée. A basse température, cet échange étant moins important, la quantité déposée nécessaire à l'obtention de la transition 2D/3D augmente. Cet argument permet d'expliquer la variation de l'EC constatée sur la figure 3.4 (A1, A2).

Pour les dépôts d'InAs sur InGaAs, des ECs proches de 1 MC sont obtenues. Nous considérons que la ségrégation d'indium durant la croissance du ternaire InGaAs est la source d'indium supplémentaire conduisant à des valeurs d'épaisseur critique si faibles. En effet ce phénomène d'échange entre la surface et le volume conduit à un enrichissement de la surface en indium. Le cas du ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  déposé sur InP(001) et GaAs(001) a été largement étudié. Après le dépôt de quelques MCs d'InGaAs sur InP(001), la couche de surface est constituée d'InAs pur. Il a été montré par Ilg et al. [134] que la ségrégation est plus importante sur les surfaces de hauts indices. D'autres équipes, en particulier Gérard et coll. [11] ont montré que l'indium ségrégré participe à la formation des BQs et modifie donc les valeurs d'EC. Nous avons cherché à évaluer l'évolution de la quantité d'indium ségrégré en fonction de la température. Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle cinétique de ségrégation développé par O. Dehaese et coll. pour des surfaces (001) [135]. La composition en indium de la dernière couche est reportée sur la figure 3.5. On observe que pour le dépôt de  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ , au-dessus de  $450^\circ\text{C}$ , la couche de surface « contient » 90 % d'indium. Lorsque la température diminue, le phénomène de ségrégation est bloqué pour des températures inférieures à  $380^\circ\text{C}$  et la composition de la surface correspond à la composition nominale. Si l'on compare la simulation aux résultats expérimentaux, l'augmentation de l'épaisseur déposée à la transition 2D/3D aux faibles températures peut s'expliquer par la dépendance en température de la ségrégation. Un écart est cependant observé entre la variation expérimentale (0,25 MC) et la simulation (0,4 MC). Cet écart peut être dû à l'emploi d'un modèle développé pour des substrats orientés (001).

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus montre la difficulté à définir la signification physique des ECs mesurées, à cause de phénomènes d'échange As/P et de ségrégation, qui modifient la quantité d'InAs réellement disponible pour la transition 2D/3D.

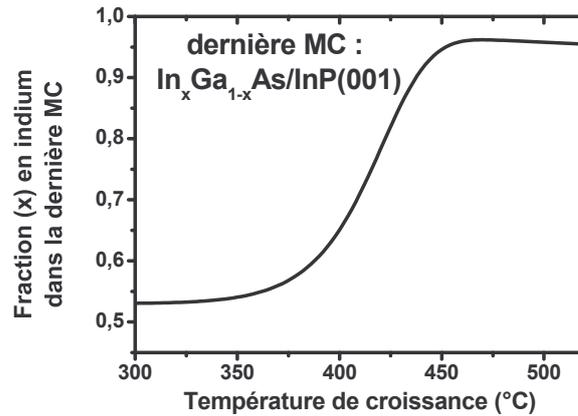


FIG. 3.5 – Evolution de composition  $x$  en indium de la dernière monocouche atomique de GaInAs, initialement en accord de maille sur InP, en fonction de la température de croissance. Les paramètres du calcul sont : épaisseur d'InGaAs 20 MCs, vitesse de croissance 0,63 MC/s, pas de réévaporation considérée. Les deux paramètres d'énergie du modèle sont :  $E_1 = 1,8$  (la barrière à franchir) et  $E_s = 2$  eV (« l'énergie de ségrégation ») [135].

## 3.2 Etude du flux d'Arsenic

### 3.2.1 Introduction

Lors de la formation des BQs en mode Stranski-Krastanow, un paramètre important est le flux d'arsenic. Il a été démontré qu'il induisait de fortes modifications de la densité et de la taille des BQs. Dans le système InAs/GaAs, une augmentation de la densité et une réduction des dimensions ont été observés pour de fortes pressions d'As<sub>2</sub>. L'étude, à notre connaissance, n'a pas été menée sur des substrats de hauts indices.

Nous avons étudié la croissance des BQs en modifiant le rapport V/III au cours de la croissance des BQs pour étudier les effets du flux d'As<sub>2</sub> sur les propriétés structurales et optiques des BQs d'InAs/InP(113)B. L'influence de la nature de la couche tampon sur cette évolution est aussi étudiée.

### 3.2.2 Croissance des échantillons

Comme nous l'avons rappelé au chapitre 2, les flux d'éléments V, As<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>, sont produits par décomposition thermique des gaz arsine, AsH<sub>3</sub> et phosphine PH<sub>3</sub>, à l'intérieur du cracker. Cette étude nécessite de modifier les flux d'As<sub>2</sub> en cours de croissance. Dans

notre système d'épithaxie, nous disposons de deux lignes d'AsH<sub>3</sub> avec des débitmètres massiques différents. La voie notée 2 utilise un débitmètre de la gamme 2 SCCM, celle notée 4, un débitmètre de la gamme 20 SCCM. Le débit d'AsH<sub>3</sub> pour les deux voies, (2) et (4), peut atteindre respectivement 1,3 SCCM et 13,4 SCCM au maximum. Ces deux voies sont utilisées, simultanément ou non, pour la formation des BQs. La première étape de notre étude a consisté à réaliser une calibration du flux d'As<sub>2</sub> en fonction des débits d'AsH<sub>3</sub> par une mesure de pression dans le système d'épithaxie. Cette calibration a mis en évidence une différence notable de pression entre les deux voies pour un même débit d'arsine. Cette différence est certainement reliée à un mauvais étalonnage d'un, sinon des deux débitmètres chez le fabricant. Pour pallier ce problème de calibration, tous les débits nominaux de la voie 2 ont été corrigés de manière à avoir un débit identique en voie 2 et en voie 4 pour une même pression mesurée. L'étude des oscillations induites pour différents débits sur les deux voies d'AsH<sub>3</sub>, corrélée à des mesures de pressions à la jauge flux, a permis de déterminer un rapport V/III à partir du débit d'AsH<sub>3</sub> utilisé. Un débit de 1 SCCM correspond à un rapport V/III de 5 pour une vitesse de croissance de 0,33 MC/s à 460°C. Nous suivrons dans la suite de ce travail la convention employée dans la littérature pour la croissance par EJM à sources gazeuses, en donnant le débit comme mesure du flux d'As<sub>2</sub>. La variation du débit au cours de la croissance peut poser des problèmes de

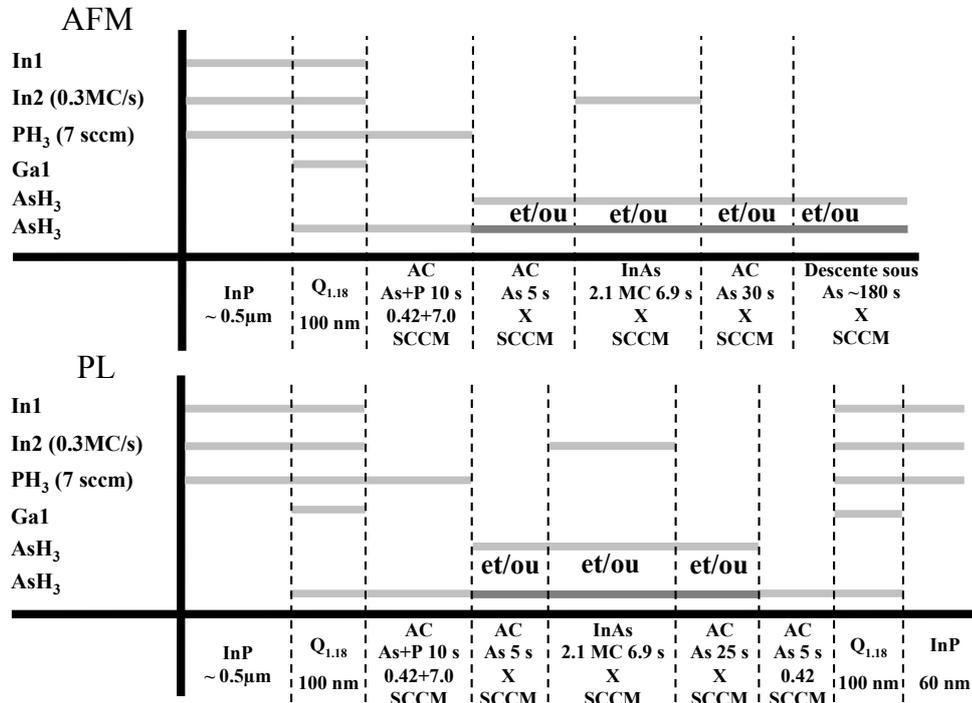


FIG. 3.6 – Séquences de croissance des échantillons de l'étude du flux d'As<sub>2</sub> pour l'AFM et la PL. Les teintes pour la voie d'arsine correspondent à des débits différents

transitoires de flux au niveau du débitmètre. Pour prévenir cet effet, chaque variation du débit d'As est suivie d'un AC suffisamment long pour limiter l'effet de transitoire sur les compositions des couches épitaxiées. Les BQs sont formées sur des substrats (113)B. La température est fixée à 480°C pendant toute la croissance. Les BQs sont formées par le dépôt de 2,1 MC (équivalent (001)) d'InAs à 0,33 MC/s sur une couche tampon d'alliage quaternaire Q1,18 accordé en maille sur InP. Après la formation des BQs, un AC de 30 s sous flux d'As<sub>2</sub> est réalisé pour tous les échantillons. Ensuite les échantillons sont descendus rapidement à la température ambiante sous flux d'As<sub>2</sub> pour les caractérisations par AFM. Pour les mesures de PL, les échantillons sont recouverts de 100 nm de Q1,18 et de 60 nm d'InP. Les séquences de caches utilisées pour la croissance des échantillons sont présentées sur la figure 3.6. Les séquences correspondent aux échantillons réalisés pour des mesures par AFM et PL. Le débit d'AsH<sub>3</sub> est maintenu constant pendant le dépôt d'InAs et l'AC sous As<sub>2</sub>. Sa valeur, notée X sur la figure, varie entre 0,3 et 13,4 SCCM pour les différents échantillons. Au RHEED, aucun changement de reconstruction [2x4] vers [4x2] sur substrat InP (001) n'est observé pour les différents débits d'AsH<sub>3</sub> utilisés. Les conditions de croissance dite riche arsenic sont donc maintenues pour la gamme de débits utilisés.

### 3.2.3 Propriétés structurales par AFM

#### Dimensions des BQs

La figure 3.7 présente les images AFM de BQs obtenues avec différents débits d'AsH<sub>3</sub>. On observe qu'une diminution du débit d'AsH<sub>3</sub> entraîne une forte augmentation de la densité et une diminution des dimensions. Afin d'obtenir des informations statistiques sur ces BQs, les images sont traitées par un logiciel dédié à la détection des BQs (voir chapitre 2). Les évolutions de la densité surfacique, du volume moyen, du rayon et du diamètre avec le débit d'AsH<sub>3</sub> sont présentées sur la figure 3.8. En diminuant le débit d'AsH<sub>3</sub> de 13,4 SCCM à 0,3 SCCM la densité et les dimensions des BQs varient progressivement. La densité surfacique à faible flux d'arsenic est doublée, passant de  $5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  à  $1,0 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$  (figure 3.8 (a)). Cette augmentation de la densité s'accompagne d'une diminution du volume moyen des BQs. Le volume moyen est divisé par trois, passant de 5600 à 1900 nm<sup>3</sup>. La figure 3.8 (b) montre une évolution similaire pour la hauteur moyenne et le diamètre moyen. Les BQs réalisées avec le plus faible flux d'As<sub>2</sub> ont une hauteur moyenne réduite de 64 % (5 nm) et un diamètre moyen réduit de 71 % (28,8 nm) par rapport aux BQs réalisées avec le plus fort flux (respectivement 7,8 et 40,4 nm). Nous présentons sur les figures 3.9 la dispersion des hauteurs et des diamètres des BQs pour le fort flux (débit

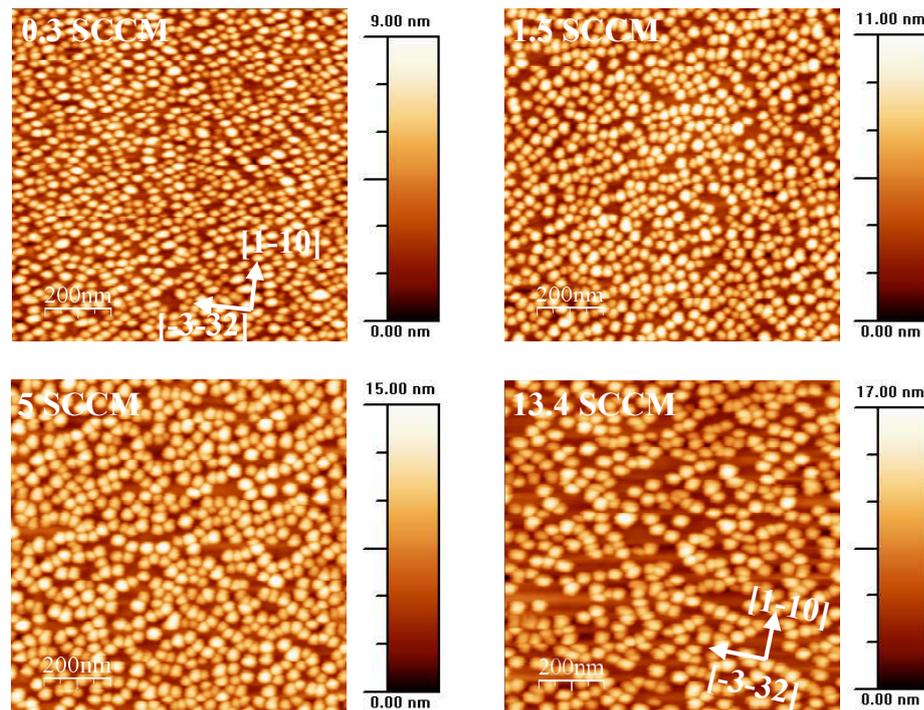


FIG. 3.7 – Images AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de BQs en fonction du débit d' $\text{AsH}_3$ . L'échelle en Z, à droite des images, est adaptée au contraste de chaque image. Les deux images en insert sur les première et dernière images AFM sont les transformées de Fourier des images AFM.

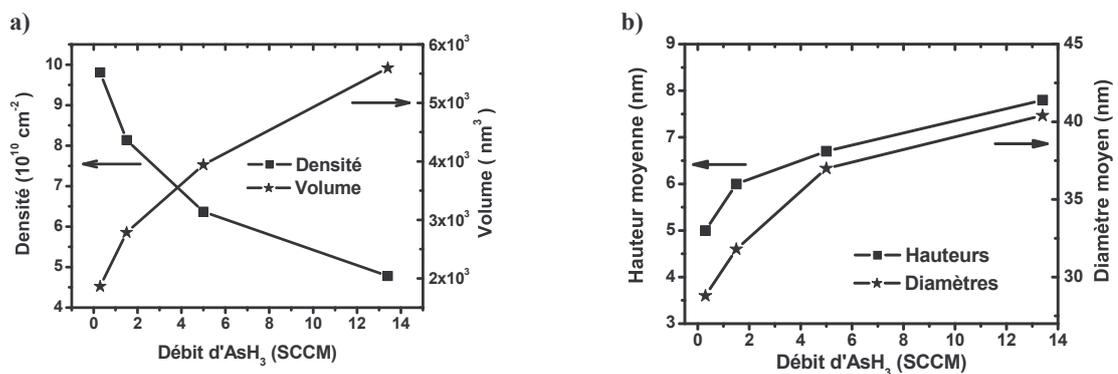


FIG. 3.8 – Evolution de la densité des BQs (carrés) et du volume moyen (étoiles) en fonction du débit d' $\text{AsH}_3$  (a). Evolution de la hauteur moyenne (carrés) et du diamètre moyen (étoiles) en fonction du débit d' $\text{AsH}_3$  (b).

13,4 SCCM) et le faible flux d'Arsenic (débit 0,3 SCCM). On observe que la forte densité de BQs formées sous faible flux d' $\text{As}_2$  s'accompagne d'une diminution de la dispersion

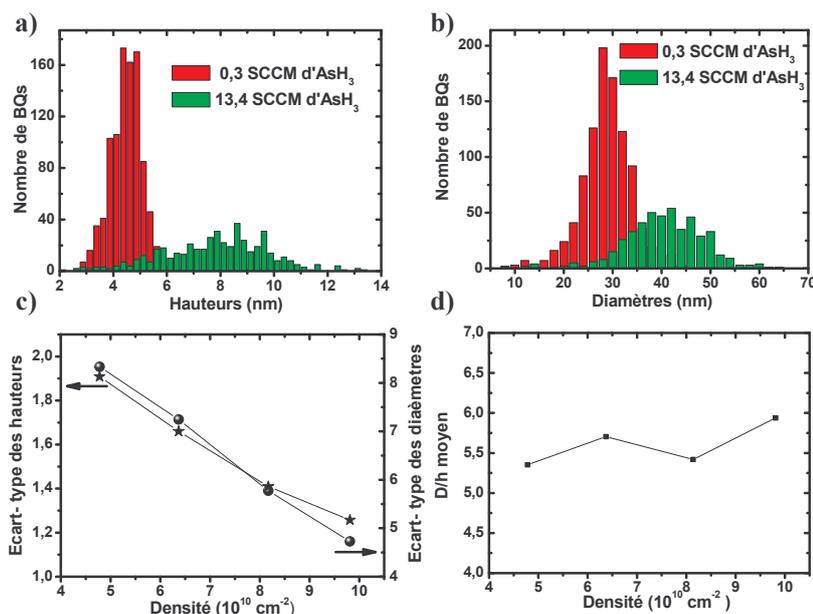


FIG. 3.9 – Distribution des hauteurs (a) et des diamètres (b) pour deux débits d' $\text{AsH}_3$ , 13,4 SCCM et 0,3 SCCM. Ecart-type de la distribution de hauteurs et de diamètres en fonction de la densité (c). Rapport d'aspect Diamètre sur hauteur ( $D/h$ ) en fonction de la densité surfacique d'BQs. (d)

des hauteurs (a) et des diamètres (b). L'écart-type de la distribution renseigne sur la dispersion des dimensions. Celui-ci diminue de 1,95 à 1,15 nm pour les hauteurs et de 8,15 à 5,15 nm pour les diamètres.

L'évolution de la dispersion des dimensions en fonction de la densité des BQs est présentée sur la figure 3.9 (c). On observe une réduction progressive de la dispersion avec l'augmentation de la densité, c'est-à-dire de la diminution du flux d' $\text{As}_2$ . La figure 3.9 (d) montre l'évolution du facteur de forme (ou rapport d'aspect) en fonction de la densité. Le facteur de forme est défini par le rapport du diamètre moyen sur la hauteur moyenne. Ce rapport varie peu en fonction des conditions de dépôt. Ce résultat s'explique par la faible énergie de surface des facettes (110) (100) et (111)B des BQs formées sur InP(113)B. Il serait désavantageux, en terme d'énergie pour les BQs, de créer des facettes d'orientations cristallines différentes. Les BQs grossissent donc en maintenant leur forme.

Enfin, la figure 3.10 présente l'image de transformée de Fourier à deux dimensions (2D-FFT) des images AFM (figures 3.7(a)) pour le plus faible débit d' $\text{AsH}_3$  (0,3 SCCM) et le plus fort débit (13,4 SCCM). Pour 0,3 SCCM, la tache de la 2D-FFT est allongée suivant une direction (figure 3.10 (a)). La forme allongée de la tache est liée à l'anisotropie de forme des BQs. Dans l'espace réel, la direction d'allongement des BQs est selon  $[-3-32]$ .

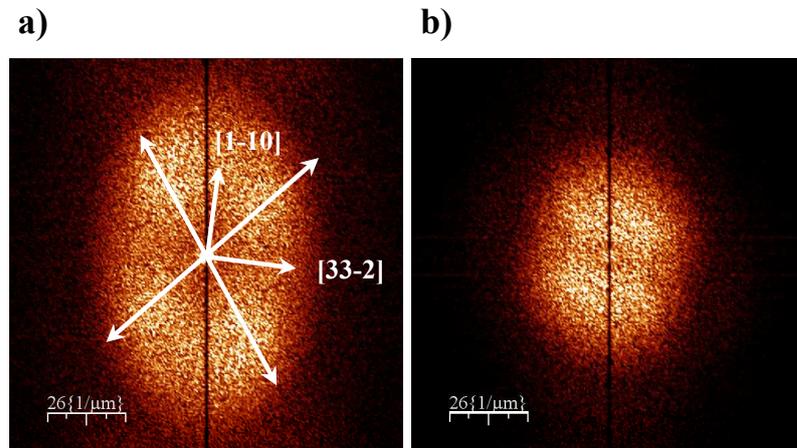


FIG. 3.10 – 2D-FFT des images AFM associées au plus faible débit d' $\text{AsH}_3$  (a) et au plus fort débit (b). Les axes sur la figure correspondent aux directions préférentielles d'organisation

L'anisotropie de forme des BQs observée est cohérente avec le modèle de la forme des BQs d' $\text{InAs}/\text{InP}(113)\text{B}$  déterminé par Lacombe et coll. [136].

Les images de 2D-FFT renseignent sur l'organisation spatiale des BQs. La structuration de la tache sous forme de 4 lobes traduit donc un début d'organisation des BQs dans le plan, suivant deux axes préférentiels. Au contraire, pour le plus fort débit d' $\text{AsH}_3$ , le lobe de 2D-FFT ne présente pas de structuration en lobes. Il n'y a donc pas d'organisation visible des BQs au fortes pressions d' $\text{As}_2$ . L'organisation des BQs dans les conditions de faible flux d' $\text{As}_2$  sera discutée dans la suite de ce chapitre.

### Influence de la couche tampon en fonction du flux d' $\text{As}_2$

Afin de mieux comprendre l'origine de l'augmentation de la densité et de la réduction des dimensions sous faible flux d' $\text{As}_2$ , nous avons étudié l'influence de la composition de la couche tampon en fonction du flux d' $\text{As}_2$ . La première couche tampon est un alliage quaternaire :  $\text{Ga}_{0,13}\text{In}_{0,87}\text{As}_{0,285}\text{P}_{0,715}$ , émettant à  $1,08 \mu\text{m}$  (Q1,08). La seconde est une couche tampon d'alliage ternaire de  $\text{GaInAs}$  accordé sur  $\text{InP}(113)\text{B}$ . Les résultats sont présentés sur la figure 3.11. La figure (a) correspond à la croissance d' $\text{InAs}$  sur Q1,08 et la figure (b) à la croissance d' $\text{InAs}$  sur  $\text{GaInAs}$ . On constate une évolution similaire de la densité et du diamètre en fonction du flux d' $\text{As}_2$  pour les deux couches tampon. Ces

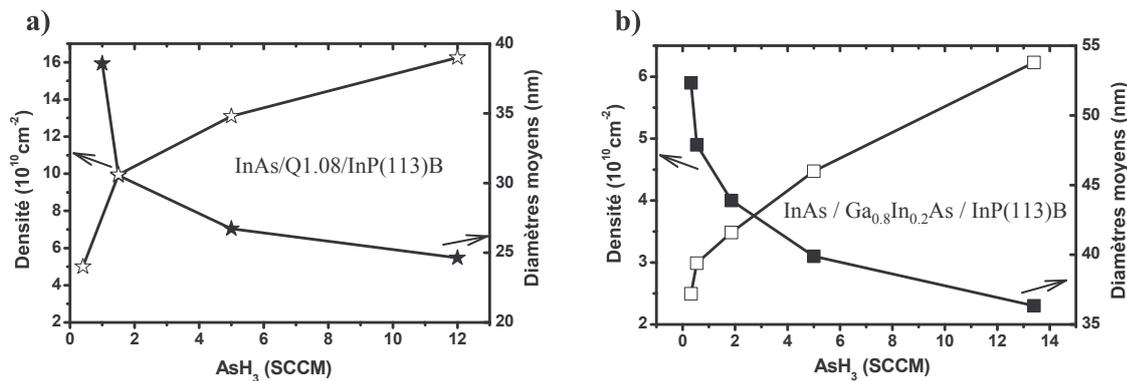


FIG. 3.11 – Evolution de la densité (symboles pleins) et du diamètre moyen (symboles vides) en fonction du débit d'AsH<sub>3</sub>, pour la croissance de BQs sur une couche tampon de Q1,08 (a) et GaInAs (b). Les échelles en Y sont adaptées aux valeurs différentes pour les graphes (a) et (b).

évolutions suivent la même tendance que pour la croissance sur Q1,18 (figure 3.8) : la densité augmente et le diamètre diminue quand le flux d'As<sub>2</sub> décroît. Ce résultat montre que l'effet du flux d'arsenic sur InP(113)B est indépendant de la nature de la couche tampon. Par contre les valeurs de la densité et du diamètre moyen sont dépendantes de la nature de la couche tampon. Ainsi, la croissance sur GaInAs conduit à une densité plus faible et un diamètre moyen plus important que sur Q1,18. La croissance sur Q1,08 permet quant à elle d'atteindre une densité de BQs record, de  $1,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , associée à un diamètre réduit à 24 nm pour le faible flux d'As<sub>2</sub>.

### Discussion et interprétation

En résumé, nous observons que la diminution du flux d'As<sub>2</sub> durant la formation des BQs conduit à une augmentation de la densité, et à une réduction de leurs tailles. De plus cette tendance est monotone (sans changement abrupt) et indépendante de la couche tampon. Dans le système de référence InAs/GaAs(001), une évolution différente est observée. La diminution du flux d'As<sub>2</sub> conduit à une diminution de la densité et à une augmentation des dimensions, tant que la surface reste riche en élément V. Cette évolution est liée à un accroissement de la diffusion de l'indium à faible pression d'As<sub>2</sub>. Dans le cadre du modèle de Seifert (voir chapitre 1), cet accroissement de la diffusion d'indium en surface facilite l'extention des zones d'exclusion de nucléation et conduit à la nucléation de moins de BQs, de grandes dimensions. On peut supposer que sur (113)B, le coefficient de diffusion de

l'indium évolue de manière similaire avec le flux d'arsenic. Ainsi une autre interprétation est nécessaire.

Ce comportement différent suivant les deux orientations (001) et (113)B peut être relié à l'influence de la pression d'As<sub>2</sub> sur la densité d'énergie de surface. La densité d'énergie de surface d'InAs  $\gamma_{InAs}$  d'orientation (001) a été évaluée numériquement par Penev et coll. [137] pour différentes reconstructions de surfaces, riches Ga ou riches As. Dans le domaine de pressions généralement utilisées, où la reconstruction est de type [2x4], la densité  $\gamma_{InAs}$  varie très peu avec la pression d'As<sub>2</sub> ( $\gamma_{InAs}$  (001)  $\approx 47$  meV/Å<sup>2</sup>).

Il n'existe pas de calcul de la densité  $\gamma_{InAs}$  pour l'orientation (113)B. Cependant, Platen et coll. [138] ont calculé la densité d'énergie de surface de GaAs,  $\gamma_{GaAs}$ , pour l'orientation (113)B. Les auteurs montrent que dans le même domaine de pression, la densité  $\gamma_{GaAs}$  (113)B augmente fortement quand la pression d'As<sub>2</sub> diminue. Pour ce domaine de pression, la densité  $\gamma_{GaAs}$  (113)B varie de 40 à 80 meV/Å<sup>2</sup>. Il est raisonnable de penser que la densité  $\gamma_{InAs}$  suit la même évolution que  $\gamma_{GaAs}$  pour l'orientation (113)B.

Dans le cadre du modèle de Tersoff (voir chapitre 1), l'augmentation de  $\gamma$  à faible flux d'As<sub>2</sub> pour l'orientation (113)B conduit à une diminution de la barrière de nucléation pour la formation des BQs. Nous avons illustré schématiquement cet effet sur la figure 3.12 pour les BQs d'InAs/InP(113)B pour deux valeurs de pression d'As<sub>2</sub>. En conséquence, on peut

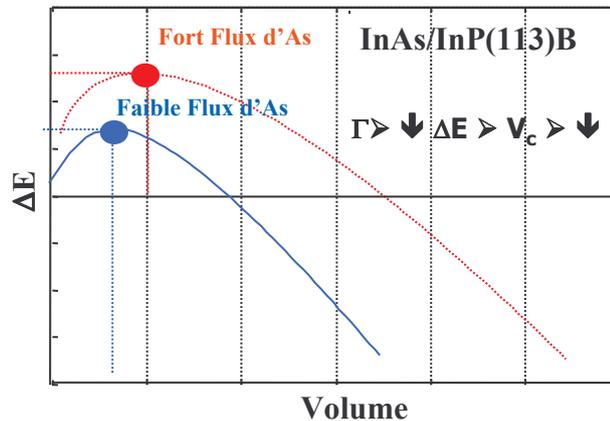


FIG. 3.12 – Courbes d'évolution de l'énergie totale en fonction du volume des BQs pour des BQs d'InAs/Q1,18/InP(113)B avec deux débits d'AsH<sub>3</sub> différents. L'évolution présentée est uniquement qualitative

comprendre l'augmentation de la densité des BQs avec la diminution de la pression d'As<sub>2</sub>

par une augmentation de la nucléation des BQs, favorisée par l'accroissement de l'énergie de surface de (113)B.

### 3.2.4 Propriétés optiques des BQs en fonction du flux d'As<sub>2</sub>

Les caractéristiques structurales des BQs réalisées avec un faible flux d'As<sub>2</sub> sont prometteuses pour une amélioration des applications laser. Dans ce but, nous avons étudié par PL les propriétés optiques de BQs encapsulées par une couche de Q1,18. Dans un souci de clarté, seuls les résultats obtenus pour deux flux différents d'As<sub>2</sub> sont présentés ici : le faible flux (0,3 SCCM d'AsH<sub>3</sub>) correspondant à la plus forte densité de BQs observée par AFM, et le flux élevé (5 SCCM d'AsH<sub>3</sub>) dit « standard », correspondant au flux utilisé précédemment au laboratoire. La figure 3.13 montre les spectres de PL à température ambiante pour deux échantillons élaborés avec ces deux flux d'As<sub>2</sub>.

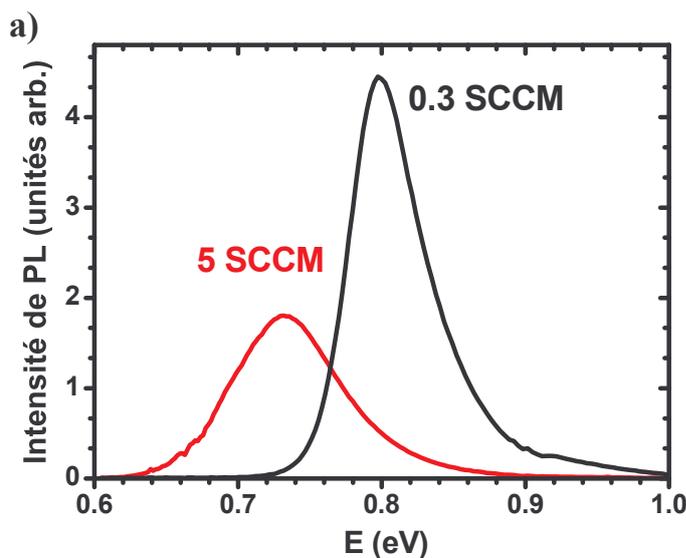


FIG. 3.13 – Spectres de PL à température ambiante d'échantillons InAs/Q1,18 encapsulés par du Q1,18, pour deux débits d'AsH<sub>3</sub> : 0,3 SCCM et 5 SCCM (a).

L'énergie d'émission des BQs « standard » se situe à 0,731 eV (1,70  $\mu\text{m}$ ). En diminuant le débit d'AsH<sub>3</sub>, le pic de PL est décalé vers les hautes énergies à 0,797 eV soit très proche de 1,55  $\mu\text{m}$ . Cette augmentation de l'énergie de transition, observée avec la diminution du débit d'AsH<sub>3</sub>, est due à une augmentation du confinement des porteurs grâce à une diminution des dimensions. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par AFM (figure 3.7 (a) et (c)). De plus, on observe que la diminution du débit de 5 SCCM à 0,3 SCCM donne lieu à une réduction de la largeur à mi-hauteur des spectres de PL de 89 à 60 meV.

Ce résultat traduit la réduction de la dispersion en taille des BQs et confirme de nouveau les résultats de l'étude AFM. Il est d'autant plus significatif qu'une dispersion en taille induit un plus fort élargissement du pic de PL à haute énergie qu'à basse énergie. Enfin l'intensité intégrée du pic de PL pour le plus faible flux d'As<sub>2</sub> est presque doublée par rapport à celle pour le flux élevé. L'augmentation de l'intensité intégrée peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des BQs qui conduit à une capture plus efficace des porteurs photocréés dans la BQ et donc à un rendement de luminescence élevé. La forte intensité intégrée de PL atteste aussi de la bonne qualité structurale des BQs obtenues par l'utilisation d'un débit réduit d'AsH<sub>3</sub>.

Après la formation des BQs, un arrêt de croissance (AC) sous As<sub>2</sub> de 30 s est généralement réalisé avant l'étape d'encapsulation. Nous avons voulu connaître l'évolution de l'émission des BQs en fonction de la durée de cet AC. La figure 3.14 (a) présente les spectres de luminescence à température ambiante pour des BQs d'InAs/Q1,08 avec un AC variant de 0 à 30 s avant encapsulation et la figure (b) montre l'évolution de la position en énergie du maximum du pic de PL en fonction de la durée de l'AC. On observe que

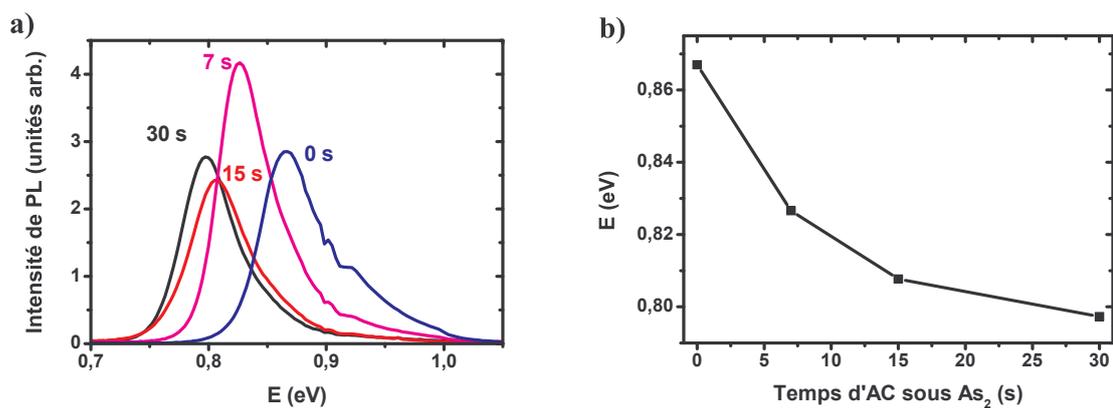


FIG. 3.14 – Spectres de PL à température ambiante pour des BQs d'InAs/Q1,08 en fonction de la durée de l'AC sous As<sub>2</sub> avant encapsulation (a) et évolution de la position en énergie des pics de PL en fonction de la durée de l'AC (b).

l'émission des BQs se décale progressivement vers les basses énergies quand la durée d'AC augmente de 0 à 30 s. La largeur à mi-hauteur des spectres de PL reste stable autour de 56 meV pour toutes les courbes. En fonction de la durée de l'AC, les BQs grossissent et leur dispersion augmente.

Ces résultats peuvent s'interpréter par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald : au cours de l'AC, une redistribution de la matière a lieu. Les petites BQs, énergétiquement moins stables, peuvent être dissoutes au profit des plus grosses BQs, leur permettant alors

d'augmenter leurs dimensions. Ce mécanisme entraîne le décalage progressif de l'énergie d'émission vers les basses énergies, comme observé expérimentalement.

En conclusion, l'étude des propriétés optiques des BQs en fonction du débit d'As<sub>2</sub> confirme les résultats obtenus par AFM. Les BQs réalisées avec un faible flux d'As présentent une émission décalée vers les hautes énergies et une largeur à mi-hauteur réduite par rapport aux BQs réalisées avec un débit d'AsH<sub>3</sub> plus important. L'énergie d'émission dépend fortement de la durée de l'AC réalisé avant l'encapsulation. Ce paramètre peut être utilisé pour contrôler la longueur d'onde d'émission pour des BQs recouvertes en une seule étape (simple cap). La longueur d'onde de 1,55 μm est atteinte pour une durée d'AC de 26 s.

### 3.3 Evolution des BQs en fonction de l'épaisseur déposée

#### 3.3.1 Evolution à fort flux d'As<sub>2</sub>

Nous reprenons ici une étude initiée précédemment au laboratoire. En utilisant le logiciel de comptage de BQs, nous pouvons obtenir des informations statistiques sur l'évolution des BQs en fonction de la quantité déposée. Les résultats sont présentés sur la figure 3.15 pour des épaisseurs d'InAs variant de 0,35 MC à 4 MC à 500°C. On remarque

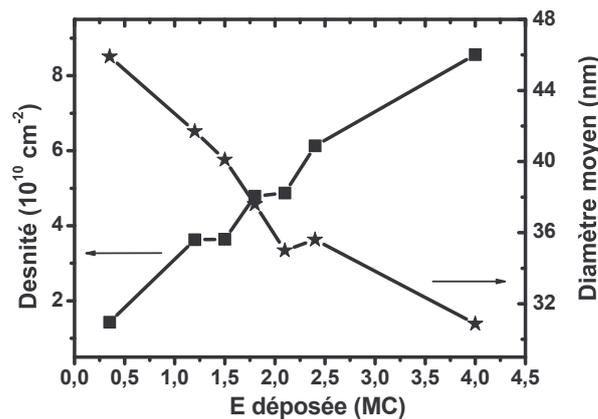


FIG. 3.15 – Evolution de la densité et du diamètre de BQs InAs/Q1,18 avec un débit d'AsH<sub>3</sub> de 5 SCCM.

tout d'abord la formation de BQs dès 0,35 MC déposée. Cette valeur pourrait faire pen-

ser que le mode de croissance n'est pas du type Stranski-Krastanow, mais Volmer-Weber (formation de BQ sans couche de mouillage). Les spectres de PL sur des structures recouvertes équivalentes contredisent cette hypothèse. En effet, les spectres de PL à basse température [108] montrent la présence, en plus du pic des BQs vers 0,8 eV, d'un second pic associé à une couche de mouillage positionnée à  $\approx 1$  eV. La présence de la couche de mouillage prouve que le mode de croissance est de type Stranski-Krastanow. Ainsi, ce résultat peut s'expliquer par un effet d'échange P/As à la surface du Q1,18, conduisant à un enrichissement de la surface en InAs. Cette quantité d'InAs disponible supplémentaire est suffisante pour permettre la nucléation de BQs.

Les courbes montrent que la densité croît de façon quasi-linéaire avec l'épaisseur déposée et le diamètre décroît dans le même temps. Néanmoins, la présence de BQs volumineuses, relaxées plastiquement, est observée à partir de 2,5 MC d'InAs déposé. Ces BQs constituent des centres de recombinaison non radiative. En corrélant les résultats d'AFM avec des spectres de PL, C. Paranthoën a déterminé qu'une quantité d'InAs de 2,1 MC permet d'obtenir un optimum en termes de densité de BQs (AFM), de largeur à mi-hauteur et d'intensité intégrée du pic de PL [105].

### 3.3.2 Evolution à faible flux d'As<sub>2</sub>

L'étude de l'effet du flux d'As<sub>2</sub> présentée dans la partie précédente a permis d'améliorer la densité, les dimensions et la dispersion des BQs d'InAs sur Q1,18. Nous étudions ici l'effet de l'épaisseur déposée avec le flux d'As<sub>2</sub> minimum. L'objectif de cette étude est d'améliorer si possible les dimensions et la densité des BQs et de mieux comprendre l'effet de ce paramètre de croissance. Les propriétés structurales sont étudiées par AFM et les propriétés optiques par PL continue à température ambiante.

#### Propriétés structurales par AFM

Les BQs sont épitaxiées sur une couche de Q1,18 avec un débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM et une épaisseur déposée variant de 0 MC à 3,5 MC à 480°C, puis descendues rapidement à température ambiante sous le même flux d'As<sub>2</sub> pour des mesures par AFM. La figure 3.16 présente les images AFM des différents échantillons non recouverts en fonction de l'épaisseur d'InAs déposée. Pour une épaisseur nominale de 0 MC, une faible densité de BQs, avec une dispersion des dimensions élevée, est déjà visible. Ce résultat confirme l'interprétation des résultats discutée plus haut, c'est-à-dire que l'AC sous As<sub>2</sub> suffit à former suffisamment d'InAs par échange P/As pour nucléer les BQs. Pour une quantité

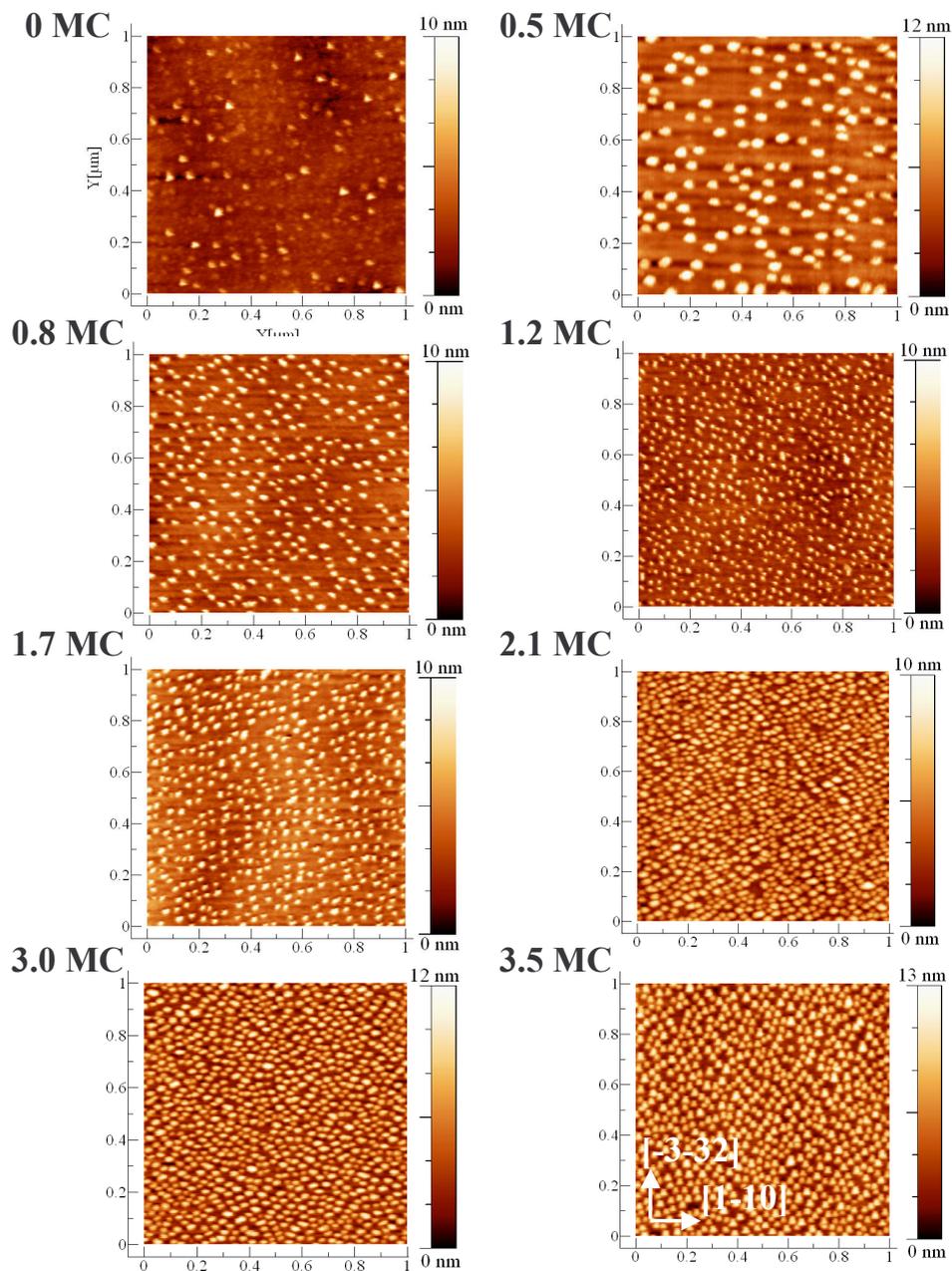


FIG. 3.16 – Images AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de BQs d'InAs/Q1,18 en fonction de l'épaisseur déposée à  $480^\circ\text{C}$  et un flux d' $\text{As}_2$  de  $0,3 \text{ SCCM}$ .

d'InAs de 0,5 MC, les BQs présentent une faible densité mais des dimensions visiblement plus importantes que celles des autres échantillons de la série, formés avec plus d'InAs. A partir de 0,5 MC, la densité augmente progressivement avec la quantité déposée. La figure 3.17 montre l'évolution de la densité des BQs avec l'épaisseur déposée. La densité

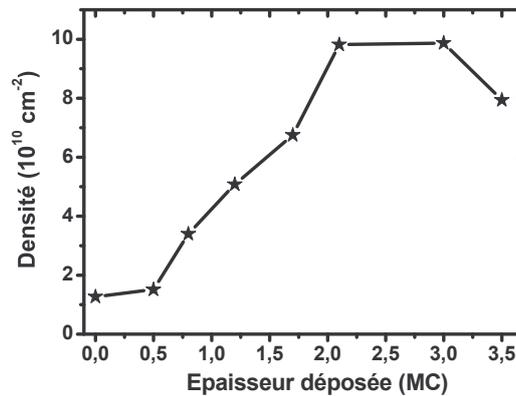


FIG. 3.17 – Evolution de la densité surfacique de BQs d'InAs/Q1,18 en fonction de l'épaisseur d'InAs déposée.

reste faible pour 0 et 0,5 MC d'InAs puis augmente linéairement jusqu'à 2,1 MC pour atteindre une valeur limite de  $1,0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Ensuite la densité reste stable jusqu'à 3 MC et décroît légèrement à partir de 3,5 MC.

Les évolutions de la hauteur et du diamètre moyens ainsi que l'écart-type de ces distributions de BQs avec la quantité d'InAs déposée sont présentées sur la figure 3.18. La hauteur et le diamètre moyen diminuent d'abord avec un minimum autour de 1,7 MC d'InAs déposée puis augmentent à nouveau pour des quantités d'InAs supérieures. De même la dispersion sur les hauteurs et les diamètres suit une évolution similaire. Ainsi, en terme d'épaisseur déposée, il existe un optimum pour les propriétés structurales des BQs. Pour une épaisseur de 2 à 3 MC, la densité est maximale, les diamètres et hauteurs sont minimaux de même que leurs dispersions.

Nous avons aussi étudié l'organisation des BQs dans le plan, en fonction de l'épaisseur déposée. Des images de 2D-FFT et d'autocorrélation sont réalisées à partir des images AFM présentées sur la figure 3.16. La figure 3.19 présente la 2D-FFT et l'autocorrélation (en vue 2D et profil) de l'image AFM correspondant à 0,5 MC d'InAs ((a) et (b)) et à 3,5 MC ((c) et (d)). Le profil des images d'autocorrélation est pris dans une des deux directions où des lobes apparaissent sur l'image d'autocorrélation, sur une distance de  $0,5 \mu\text{m}$  afin d'illustrer les détails autour du pic central. On observe que les BQs formées avec 0,5 MC d'InAs ne présentent pas d'organisation dans le plan. Par contre pour 3,5 MC l'image de 2D-FFT est structurée. Au centre de l'image, quatre lobes de surintensité sont présents. Cet effet d'organisation des BQs dans le plan est particulièrement visible sur l'image et le profil de l'image d'autocorrélation. 4 pics satellites principaux sont visibles.

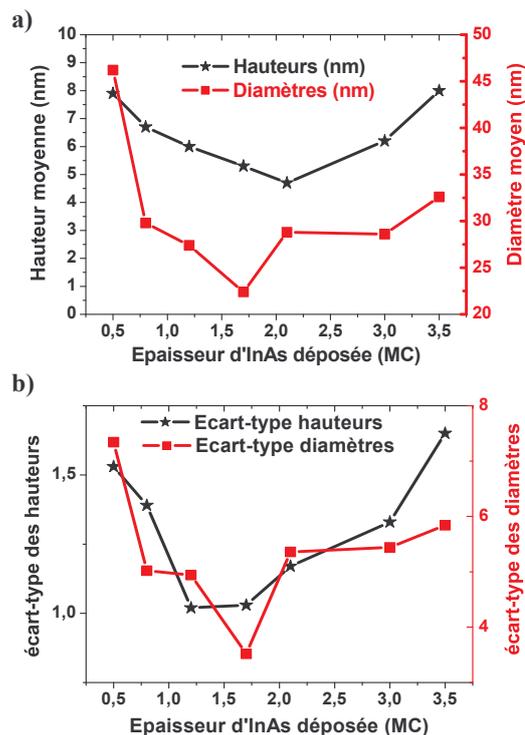


FIG. 3.18 – Evolution des hauteurs et diamètres moyens en fonction de la quantité d'InAs déposée (a) et évolution de l'écart type des distributions de hauteurs et diamètres avec celle-ci (b)

D'autre part il existe une ondulation de plus faible amplitude (figures 3.19 (e) et (f)) qui se poursuit à grande distance du pic central.

La distance entre le pic central et les pics principaux permet de définir une distance moyenne de 41 nm entre les BQs selon ces directions. La période de l'ondulation de faible amplitude a la même valeur ( $\approx 40$  nm) et s'étend sur  $2 \mu\text{m}$ . Elle définit un ordre à grande distance, présent sur l'ensemble de l'image de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . L'organisation des BQs dans le plan se fait selon deux axes préférentiels.

Les directions cristallographiques de ces deux axes forment un angle de  $42^\circ$  et  $48^\circ$  respectivement avec les directions [1-10] et [33-2]. Cette organisation selon ces deux axes préférentiels est propre au substrat (113)B; elle n'est pas observée sur substrat (001). L'origine de ces directions privilégiées pour l'organisation des BQs a été étudiée par Xu et coll [139], qui ont montré qu'elles correspondent aux minima du module d'Young du substrat d'InP(113)B. Les résultats du calcul réalisé par Xu et coll. sont reportés sur la figure 3.20.

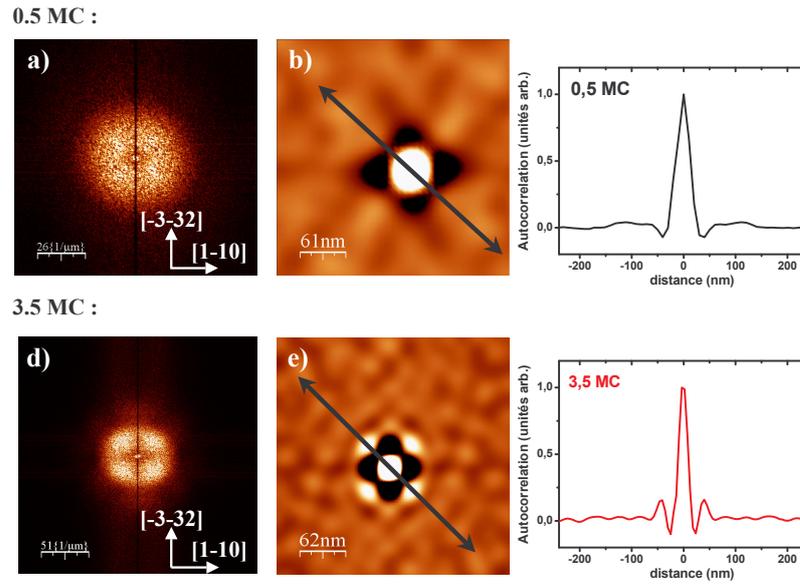


FIG. 3.19 – Images de 2D-FFT (a, d) et d'autocorrélation en vue 2D (b, e) et profil de l'image (c, f) à partir des images AFM. Pour une quantité d'InAs de 0,5 MC (a, b, c) et de 3,5 MC (d, e, f).

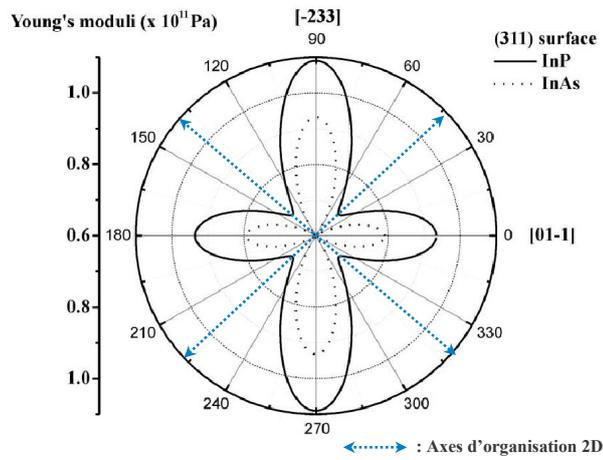


FIG. 3.20 – Module d'Young calculé en fonction de l'orientation pour  $\text{InP}(113)\text{B}$  et  $\text{InAs}$  déposée dessus. Les axes en pointillés montrent les deux directions de facile déformation, correspondant aux axes d'organisation 2D des images AFM. D'après [139].

Les deux axes de l'organisation des BQs sont représentés en flèches pointillées sur la figure. Les deux axes correspondent à des directions de déformation facile, c'est-à-dire au minimum du module d'Young. Si on considère deux BQs séparées d'une distance  $R$ , l'interaction de leur champ de contrainte à travers un substrat isotrope conduit à une interaction de type dipôle-dipôle répulsive. Dans le cas d'un substrat  $\text{InP}(113)\text{B}$ ,

l'interaction devient attractive dans les directions de déformation facile. Etant donné que cette interaction diminue avec  $R^3$ , des BQs séparées d'une faible distance, donc avec une forte densité, sont nécessaires pour observer une organisation selon les axes préférentiels. Cette approche permet de comprendre que l'organisation de BQs est marquée pour les BQs formées avec 3,5 MC d'InAs et pas pour celles formées avec 0,5 MC. D'autre part, l'organisation dans le plan aux fortes quantités d'InAs est plus marquée que celle obtenue pour les BQs réalisées avec un fort flux d'As<sub>2</sub>. Cette amélioration provient probablement de l'augmentation de la densité de  $5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  à  $1 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$  entre les structures à fort et faible flux d'As<sub>2</sub>.

### Propriétés optiques des BQs à faible flux d'As<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur déposée

Nous étudions maintenant les propriétés optiques des BQs recouvertes. Après formation des BQs, un AC sous As<sub>2</sub> de 30 s est réalisé, puis une couche de recouvrement en Q1,18 est déposée. Enfin la structure est terminée par une couche d'InP. La figure 3.21 présente les spectres de photoluminescence à température ambiante en fonction de la quantité d'InAs déposée (a) et l'évolution des caractéristiques principales, tirées de l'analyse de ces courbes, en fonction du débit d'AsH<sub>3</sub> (b) à (d). Sur la figure 3.21 (a), on observe que la position en énergie des pics de PL se décale vers les basses énergies pour une augmentation de l'épaisseur déposée. Cette évolution est due à une diminution du confinement du fait de l'augmentation de la taille des BQs. Le décalage progressif vers les basses énergies des spectres de PL est cohérent avec l'augmentation des dimensions observées par AFM.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur des spectres est reportée sur la figure 3.21(c). Sur l'ensemble des échantillons, la largeur à mi-hauteur varie peu. Les valeurs sont comprises entre 52 et 59 meV. Les largeurs à mi-hauteur ne varient pas de façon monotone. Pour 2,1 MC d'InAs, la largeur à mi-hauteur est minimale. La largeur totale à mi-hauteur des spectres de PL dépend de la dispersion en taille des BQs, principalement de la dispersion sur les hauteurs. En comparant l'allure de la courbe de dispersion sur les hauteurs mesurées par AFM (figure 3.18) (d), la même tendance se retrouve ici : la dispersion est minimale entre 2 et 3 MC.

Enfin la figure 3.21 (d) montre un accroissement de l'intensité intégrée jusqu'à 3 MC puis une légère décroissance pour 4 MC. L'intensité intégrée dépend de la densité des BQs. L'augmentation de la densité observée par AFM (figure 3.17) peut expliquer cette évolution, car les deux courbes (AFM et PL) montrent la même tendance. La présence

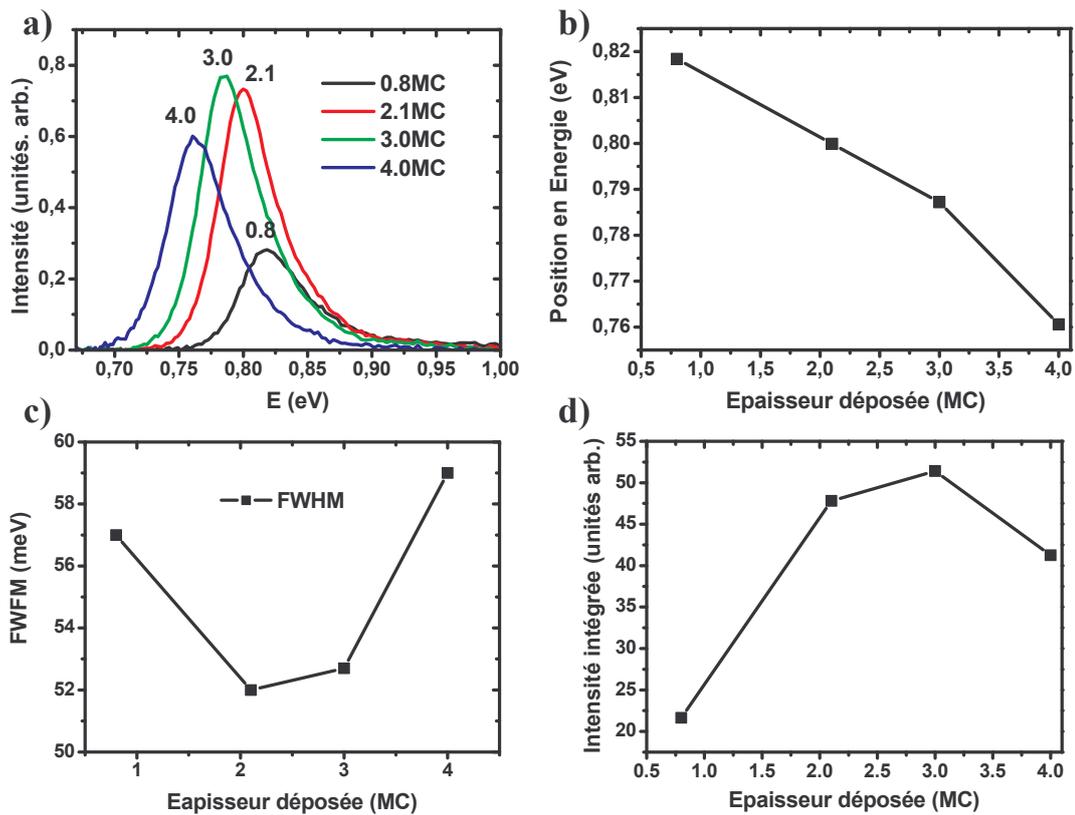


FIG. 3.21 – Spectres de PL à température ambiante pour des épaisseurs déposées de 0,5 MC à 4 MC (a). Evolution de la position en énergie du maximum des spectres de PL pour ces échantillons (b). Evolution de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) des spectres de PL (c) et de leurs intensités intégrées (d) en fonction de l'épaisseur d'InAs déposée.

de quelques BQs relaxées, peut expliquer la légère baisse de l'intensité intégrée pour la quantité maximale d'InAs déposée.

En conclusion, l'étude de l'influence de l'épaisseur déposée par AFM met en évidence une amélioration de la densité, des dimensions, des dispersions en taille et de l'organisation dans le plan pour des fortes quantités d'InAs déposées. Néanmoins, une dégradation de la distribution des BQs apparaît à partir de 3,5 MC. La quantité d'InAs requise pour obtenir la plus forte densité et les plus faibles dispersions en taille se situe entre 2 et 3 MC. Les résultats de PL sur des échantillons recouverts confirment les résultats obtenus par AFM.

## 3.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord étudié l'étape de nucléation des BQs en fonction de la température de croissance et de la nature de la couche tampon par RHEED. Les effets de la ségrégation d'indium et de l'échange As/P, spécifique au système InAs/InP, sont discutés. Ensuite, l'étude de l'influence du flux d'As<sub>2</sub> révèle que ce paramètre est extrêmement important pour le contrôle de la densité, des dimensions et de la dispersion des tailles des BQs sur InP(113)B. Cet effet, indépendant de la nature de la couche tampon, est propre à l'orientation (113)B. Enfin nous avons étudié, pour le flux d'arsenic optimal, l'influence de l'épaisseur déposée sur les caractéristiques des BQs. Cette étude nous a permis de déterminer la quantité d'InAs à déposer lors de la fabrication de lasers.

A partir des conditions de flux optimisées pour les BQs d'InAs/Q1,18/InP(113)B et de l'étude de l'influence de l'épaisseur déposée, nous avons obtenu une valeur optimale de la quantité d'InAs à déposer pour obtenir les meilleures propriétés structurales et optiques des BQs réalisées à faible flux d'As<sub>2</sub>.

---

---

# CHAPITRE 4

---

## Méthodes de contrôle de la longueur d'onde d'émission

### 4.1 Introduction

La croissance sur substrat InP(113)B permet d'obtenir une forte densité de boîtes quantiques ( $5,0 \times 10^{-10} \text{cm}^{-2}$ ), des diamètres moyens de 35 nm et une hauteur avant encapsulation de 7 nm, pour un flux d'As<sub>2</sub> de 5 SCCM. Ces boîtes quantiques encapsulées dans une couche d'alliage quaternaire GaInAsP émettent au voisinage de 1,7  $\mu\text{m}$ . La longueur d'onde visée pour les applications en télécommunications optiques est de 1,55  $\mu\text{m}$ . L'émission à plus grande longueur d'onde résulte de BQs de trop grandes dimensions. L'effet de la hauteur est prépondérant [70]. En effet le rapport diamètre sur hauteur étant important ( $\approx 5$ ), le confinement latéral est faible. La longueur d'onde d'émission des BQs InAs/InP (113)B est donc principalement dépendant de la hauteur. D'autre part, la plus forte dispersion en taille de BQs, par rapport au système InAs/GaAs, conduit à une largeur à mi-hauteur de photoluminescence importante, de l'ordre de 80 meV à température ambiante (par rapport aux 20-50 meV obtenus sur GaAs [140], [141], [142]). Pour réaliser des couches actives permettant un fonctionnement laser optimal, il est donc nécessaire d'une part, de contrôler la longueur d'onde d'émission en diminuant les dimensions des BQs et d'autre part, de réduire la largeur à mi-hauteur des pics de photoluminescence. Le contrôle de la longueur d'onde d'émission à 1,55  $\mu\text{m}$  passe par un contrôle de la hauteur des

BQs. Une procédure a été développée au laboratoire permettant le contrôle de la longueur d'onde par une méthode spécifique d'encapsulation. Cette méthode de croissance, utilisant un recouvrement des BQs en deux étapes, est appelée « Double Cap » (DC) [143]. La procédure de recouvrement comprenait deux couches différentes, InP (premier cap) et Q1,18 (second cap). Malgré des avancées notables, les BQs obtenues par cette procédure n'ont pas permis l'obtention d'une l'émission laser à température ambiante.

Nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'encapsulation des BQs en deux étapes, entièrement par un alliage quaternaire (premier et second cap). La première étape de l'étude concerne l'influence du type et de la durée de l'AC sous flux d'élément(s) V après la croissance d'un premier cap en alliage quaternaire. Ensuite, la procédure de croissance optimisée est étudiée pour le contrôle de la longueur d'onde d'émission de BQs DC utilisant deux compositions d'alliages quaternaires. Enfin, cette procédure est appliquée au contrôle de la longueur d'onde pour des BQs optimisées (forte densité et faible dispersion en taille), obtenues par l'optimisation du flux d'As<sub>2</sub>, présenté au chapitre 3.

## 4.2 Procédures « Double Cap » InP/InP et InP/Q1,18

### 4.2.1 Principe du « Double Cap »

Nous rappelons brièvement dans cette partie les résultats principaux obtenus au laboratoire sur les procédés mis en œuvre pour contrôler la longueur d'onde d'émission des BQs d'InAs sur InP(113)B.

#### Contrôle de la longueur d'onde d'émission par l'échange As/P

Le premier procédé est basé sur l'utilisation d'un arrêt de croissance sous flux de phosphore après formation des BQs. Ceci provoque un remplacement des atomes d'arsenic à la surface par des atomes de phosphore. Il est possible d'utiliser cet échange As/P pour réduire les dimensions des BQs [81], [144], [145]. Le schéma de principe de l'AC sous P<sub>2</sub> est présenté sur la figure 4.1. Les BQs sont formées sur une couche d'InP ou d'alliage quaternaire Ga<sub>0,2</sub>In<sub>0,8</sub>As<sub>0,435</sub>P<sub>0,565</sub> notée Q1,18 (figure 4.1 (a)). On procède alors à un arrêt de croissance (AC) sous flux de phosphore (figure 4.1 (b)). Pendant cet AC, la désorption de l'arsenic conduit à son remplacement par du phosphore. Cet échange As/P permet de diminuer la quantité d'InAs de toute les BQs et de la couche de mouillage (WL), et conduit à la formation d'un alliage ternaire In(As)P riche en phosphore à la surface (figure 4.1 (c)).

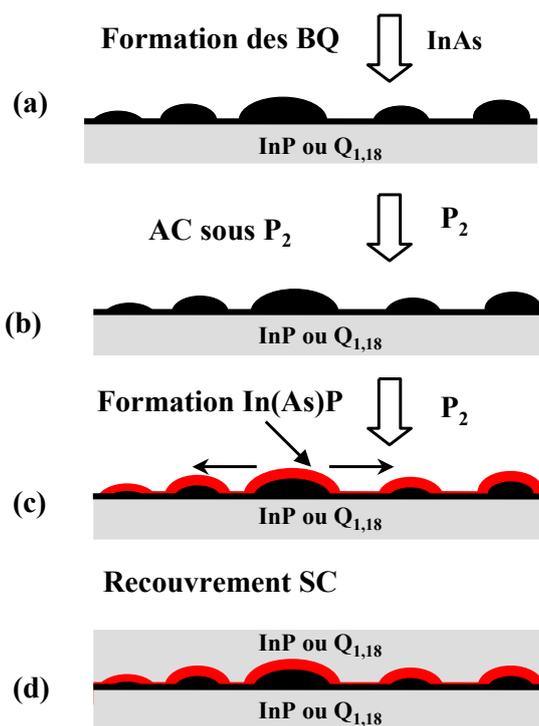


FIG. 4.1 – Schéma de principe de l'arrêt sous Phosphore. Les BQs sont formées sur InP ou Q1,18 puis subissent un AC sous P<sub>2</sub> avant d'être encapsulées. Les flèches représentent la migration des adatoms d'indium.

Les BQs sont enfin recouvertes d'une couche d'InP ou de Q1,18 (figure 4.1 (d)), en une seule étape (Simple Cap : SC). L'ajustement de la durée d'AC permet de modifier la quantité d'InAs des BQs et donc de contrôler leur taille. L'augmentation de la durée d'AC conduit à une diminution progressive des dimensions des BQs, induisant un décalage progressif de leur émission de luminescence vers les hautes énergies (courtes longueurs d'onde). A 500°C par exemple, il suffit de 10 s d'arrêt de croissance pour atteindre 1,55  $\mu\text{m}$ . En diminuant la température de croissance, l'échange étant un phénomène thermiquement activé, la durée nécessaire pour obtenir une émission à cette longueur d'onde est plus longue ( $\approx 20$  s). L'utilisation de cette procédure de croissance permet de contrôler la longueur d'onde d'émission entre 1,75 et 1,4  $\mu\text{m}$  [81].

Malgré ces bons résultats, cette procédure présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord l'échange se faisant sur l'ensemble des BQs, aucune amélioration de la dispersion en taille n'est possible. Une augmentation de la largeur à mi-hauteur des spectres de photoluminescence est observée. D'autre part la couche de mouillage (WL), composée

d'InAs contraint, n'est pas protégée contre l'échange As/P. L'arrêt de croissance peut conduire à la dégradation de cette WL. Or, plusieurs auteurs ont montré son importance pour l'alimentation des BQs en porteurs [146],[147]. Par exemple, Hinooda et coll. [147], par des mesures de photoluminescence (PL) résolue en temps, sur un échantillon réalisé suivant cette procédure, a montré que le temps de déclin de la WL à basse température est plus important après un AC, ce qui est interprété par une localisation importante des porteurs dans une WL morcelée. La qualité structurale de la WL a donc un effet important sur les propriétés optiques des BQs. Enfin la forte variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la température de croissance pour une même durée d'AC ne permet pas d'assurer une bonne reproductibilité de la longueur d'onde d'émission. En conclusion, il est apparu nécessaire de modifier cette procédure de croissance, afin de protéger la WL et d'obtenir un contrôle de la hauteur des BQs de façon plus reproductible.

### Principe du « Double Cap »

Dans le système de référence InAs/GaAs certains auteurs ont montré que le dépôt d'une couche de GaAs sur des BQs d'InAs se fait de façon sélective, du fait de l'influence du champ de contrainte créé par les BQs [148], [149]. Le sommet des BQs, partiellement relaxé, ne présente pas un site de croissance favorable pour GaAs qui se forme préférentiellement entre les BQs sur la WL. Cet effet étant aussi observé sur InP, il a été utilisé dans le cadre de la procédure « améliorée » de contrôle de la longueur d'onde. Ainsi, Paranthöen et coll. [143] ont développé une méthode d'encapsulation des BQs en deux étapes appelée « Double Cap » (DC). Le schéma de principe de la procédure est présenté sur la figure 4.2.

Après la croissance de BQs d'InAs sur une couche tampon d'InP ou de Q1,18 (figure 4.2 (a)), une première couche d'InP est formée. Ce « premier cap » d'InP se place préférentiellement entre les BQs. L'épaisseur de cette couche est ajustée de manière à être plus faible que la hauteur des plus grosses BQs et supérieure à celle des plus petites BQs. Ainsi, elle recouvre totalement les plus petites BQs et la WL et laisse les plus grosses BQs partiellement découvertes (figure 4.2 (b)). En exposant la surface à un flux de phosphore, les BQs non protégées sont aplanies par échange As/P (figure 4.2 (c)). Les petites BQs et la WL sont protégés par le premier cap d'InP durant cette étape. Enfin la structure est recouverte par le second cap d'InP ou de Q1,18 (figure 4.2 (d)). La croissance est terminée par une couche d'InP.

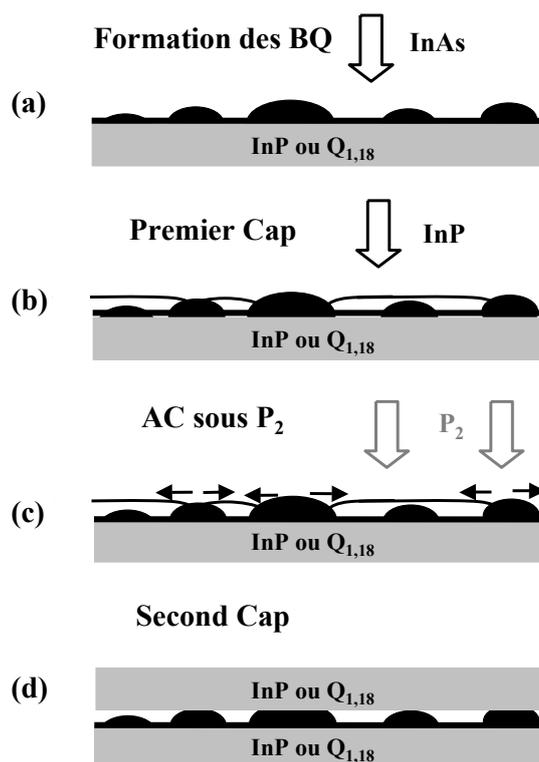


FIG. 4.2 – Schéma de principe du DC InP/InP et InP/Q1,18. Les 4 étapes sont : la formation de BQs d'InAs (a), le premier cap d'InP (b), l'AC sous  $P_2$  (c) et le second cap d'InP ou Q1,18 (d).

### 4.2.2 Caractérisation des BQs DC

La qualité structurale des BQs après encapsulation par la méthode DC est vérifiée par microscopie électronique en transmission (MET). Les propriétés optiques des BQs sont étudiées par photoluminescence continue (PL) à température ambiante.

#### Caractérisation des BQs DC par MET

Deux échantillons de BQs d'InAs sur couche tampon de Q1,18 ont été caractérisés en MET par G. Patriarche du LPN (figure 4.3). Le premier échantillon (a) est constitué de BQs recouvertes de façon conventionnelle (par procédure Simple Cap : SC) et constitue l'échantillon de référence. Le second échantillon (b) est constitué de BQs utilisant la procédure DC InP/Q1,18, avec une épaisseur de premier cap de 3 nm. L'AC sous  $P_2$  après le premier cap est de 120 s. Les micrographies 4.3 (a) et (b) montrent que la hauteur des BQs de l'échantillon SC de référence est de l'ordre de 4 nm tandis que celle des BQs

DC InP/Q1,18 est réduite à 3 nm, valeur qui correspond à l'épaisseur du premier cap. De plus, on observe que la WL n'est pas endommagée par la procédure DC (figure 4.3 (b)). La croissance de BQs par la procédure DC InP/InP conduit à des images en MET équivalentes (voir chapitre 5).

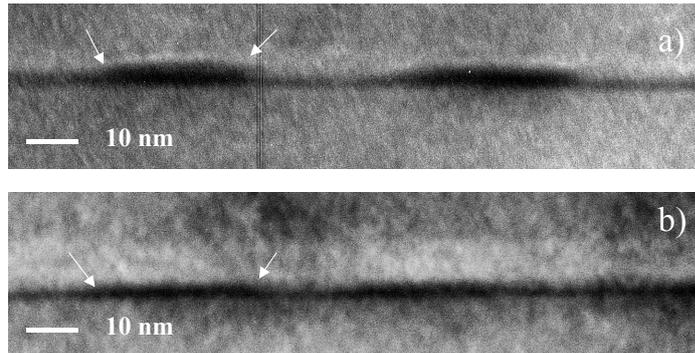


FIG. 4.3 – Image MET de BQs recouvertes par la procédure SC (a) et DC InP/Q1,18 (b). Le premier cap pour la structure (b) fait 3 nm. Clichés réalisés par G. Patriarche, LPN.

### Caractérisation optique de BQs DC InP/InP et InP/Q1,18

L'étude de l'évolution de l'énergie de photoluminescence des BQs DC en fonction de la hauteur du premier cap a été réalisée pour des BQs formées sur une couche tampon d'InP et sur une couche tampon de Q1,18. La figure 4.4 présente les spectres de PL (a) et (c) ainsi que l'évolution de l'énergie d'émission et de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'épaisseur de premier cap (b) et (d), respectivement pour la procédure DC InP/InP et InP/Q1,18. Les échantillons de référence pour les deux séries sont des structures à un plan de BQs, encapsulées par une couche d'InP épaisse (SC) (figure 4.4 (a)) et de BQs encapsulées par une couche épaisse de Q1,18 (SC) (figure 4.4 (c)). L'épaisseur de la couche de premier cap est comprise entre 2 et 5 nm.

Les deux systèmes (DC InP/InP et InP/Q1,18) présentent la même évolution de l'énergie d'émission en fonction de l'épaisseur du premier cap d'InP. La réduction de l'épaisseur du premier cap d'InP conduit dans les deux cas à un décalage de l'énergie d'émission des BQs vers les hautes énergies. Ainsi, pour obtenir une énergie d'émission de 0.8 eV (1,55  $\mu\text{m}$ ), une épaisseur d'InP de premier cap de 2,7 nm doit être choisie. De plus on

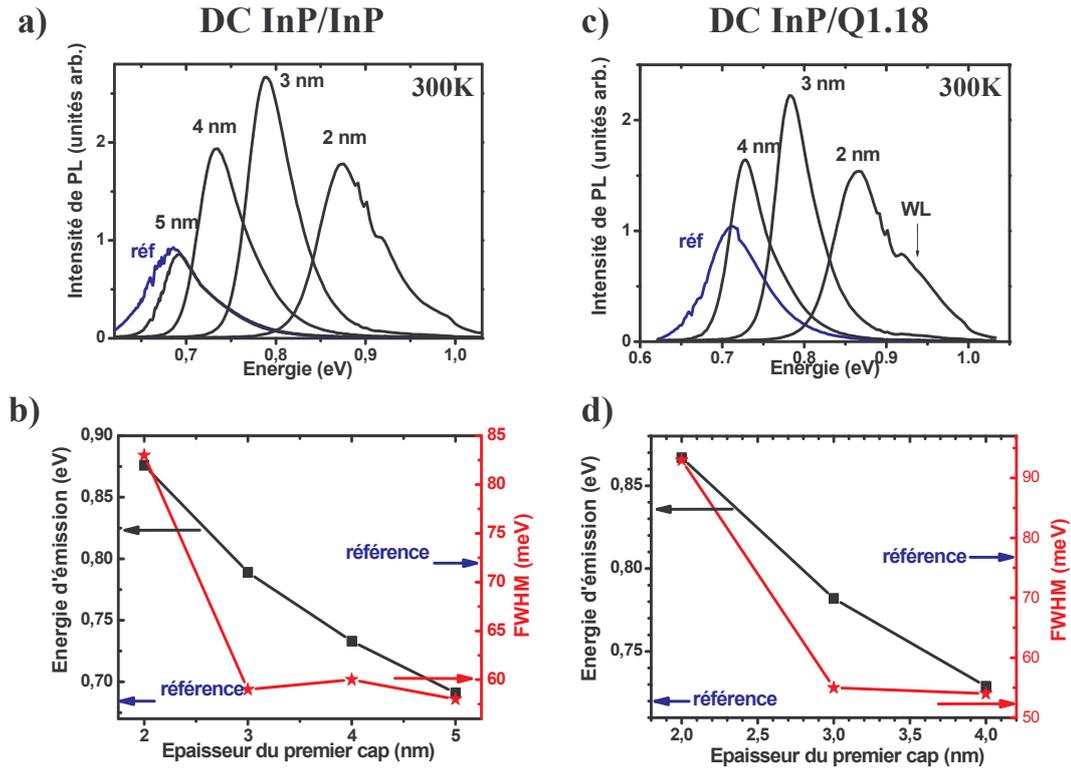


FIG. 4.4 – Spectres de luminescence à température ambiante de BQs DC InP/InP (a) et DC InP/Q1,18 (c) en fonction de l'épaisseur du premier cap d'InP et variation de l'énergie de luminescence et de la largeur totale à mi-hauteur en fonction de l'épaisseur du premier cap pour le DC InP/InP (b) et In/Q1,18 (d).

remarque que la largeur à mi-hauteur du pic de PL des BQs DC est réduite par rapport au BQs SC de référence. Le DC agit comme un filtre sur les hauteurs des BQs, ne tronquant que les BQs de taille supérieure à l'épaisseur du premier cap. Ainsi la dispersion des hauteurs est conservée pour les BQs de hauteur inférieure à l'épaisseur du premier cap, mais diminuée pour les plus grosses BQs. Cette caractéristique est observée pour les deux séries d'échantillons, comme le montrent les figures 4.4 (b) et (d). On remarque que les échantillons DC avec un premier cap de 5 (DC InP/InP) et 4 nm (DC InP/Q1,18) ont une énergie d'émission proche celle de l'échantillon de référence, mais présentent une largeur à mi-hauteur réduite (figure 4.4 (b) et (d)). Comme attendu, cet effet est plus marqué du côté basse énergie. Ces résultats confirment l'effet de réduction de la dispersion des hauteurs, du côté des grosses BQs, par la procédure DC.

En résumé, la procédure DC a permis le contrôle de la longueur d'onde d'émission de façon reproductible et conduit à une diminution de la dispersion sur les hauteurs. Elle est

désormais utilisée par plusieurs équipes de recherche [150], [151], [152], [153]. Nous avons utilisé cette procédure pour la réalisation de lasers dont la zone active est constituée de plusieurs plans de BQs DC InP/Q1,18 séparés par un espaceur de Q1,18. Les résultats lasers pour ces structures sont présentés au chapitre 6. Les lasers à BQs formées par la procédure DC InP/Q1,18 ne présentent cependant pas d'émission laser à température ambiante. Ceci a été attribué à la présence de barrières de potentiel créés par les couches d'InP de premier cap.

### 4.3 Procédures « Double Cap » Quaternaires

Afin de supprimer les barrières de potentiel créées par les couches de premier cap en InP, nous avons décidé de mener une étude de croissance sur une structure DC utilisant uniquement du GaInAsP (Q1,18 ou Q1,08) pour l'encapsulation des BQs, pour le premier et second cap. La nouvelle procédure sera notée « procédure DC Q1,18/Q1,18 » ou « DC Q1,08/Q1,08 » dans la suite de ce travail.

#### 4.3.1 Effets de l'AC après le premier cap en Q1,18

Après la croissance d'un premier cap de Q1,18, l'étape importante correspond à l'AC sous flux d'éléments V pendant lequel un lissage de la surface est recherché. La présence des deux éléments As et P dans le matériau de premier cap (Q1,18) rend plus complexes les phénomènes mis en jeu lors de cet AC. Nous avons étudié trois types d'AC : sous flux d'As<sub>2</sub> seul, de P<sub>2</sub> seul, et d'As<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>.

Tous les échantillons présentés dans cette section ont été réalisés à 480°C. La figure 4.5 présente les différentes étapes pour la croissance de l'échantillon de référence simple cap (a) et pour ceux utilisant le DC Q1,18 (b). La croissance des BQs consiste en un dépôt correspondant à 2,1 MC d'InAs (équivalent (001)) sur une couche tampon de Q1,18 accordé en maille sur InP(113)B. Les BQs de l'échantillon de référence SC sont recouvertes en une seule étape (SC) par une couche épaisse de Q1,18 (figure 4.5 (a)), puis la croissance est terminée par une couche d'InP. Pour les échantillons DC, les BQs sont recouvertes par la couche de premier cap en Q1,18, d'une épaisseur variable de 2 à 4 nm. Pour étudier les effets de l'arrêt de croissance (AC) sur le front de croissance, trois compositions de flux d'éléments V ont été étudiées : un flux d'arsenic seul As<sub>2</sub> (avec un débit d'AsH<sub>3</sub> de 5 SCCM) , un flux de phosphore seul P<sub>2</sub> (avec débit de PH<sub>3</sub> de 7 SCCM) et un flux mixte de phosphore et d'arsenic As<sub>2</sub>+P<sub>2</sub> (avec 0,42 SCCM pour l'AsH<sub>3</sub> 7 SCCM pour PH<sub>3</sub>). Les

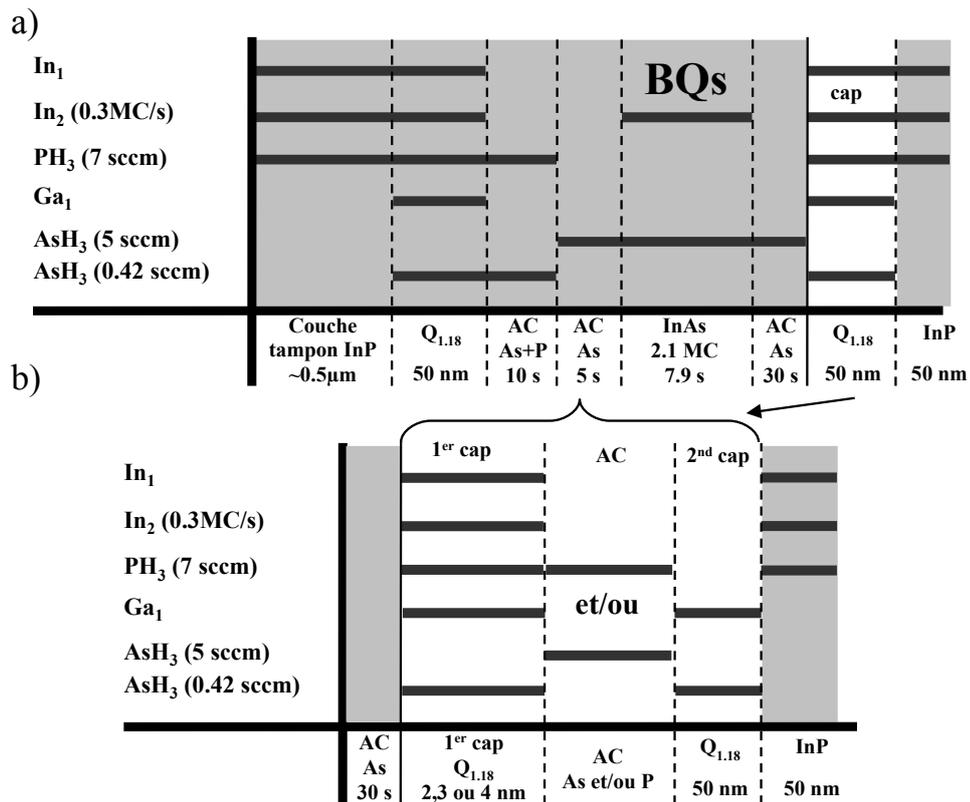


FIG. 4.5 – Séquences de croissance de BQs d'InAs sur Q1,18 par la procédure SC (a), constituant la référence, et DC Q1,18/Q1,18 (b)

débites pour le flux mixte  $\text{As}_2+\text{P}_2$  sont les mêmes que ceux utilisés pour la croissance du Q1,18. Pour les caractérisations AFM, les échantillons sont descendus rapidement (180 s environ) à température ambiante sous le même flux que celui utilisé lors de l'AC. Pour l'étude des propriétés optiques, la croissance est terminée par un second cap en Q1,18, puis par une couche d'InP. Ces échantillons sont étudiés par PL à température ambiante.

#### Arrêt de croissance sous flux d' $\text{As}_2$

L'effet d'un AC sous  $\text{As}_2$  est présenté sur la figure 4.6 pour des échantillons réalisés avec des épaisseurs de premier cap de 4 et 2 nm. L'échantillon de référence est un échantillon simple cap. Pour les échantillons DC, on observe un décalage de l'émission vers les basses énergies. Cette diminution de l'énergie d'émission est liée à une augmentation de la taille des BQs. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de PL par rapport à la référence SC traduit une augmentation de la dispersion de la hauteur des BQs. D'après les résultats précédents concernant la procédure DC, une plus faible épaisseur du premier cap devrait conduire à une diminution de la hauteur des BQs et par conséquent à un décalage

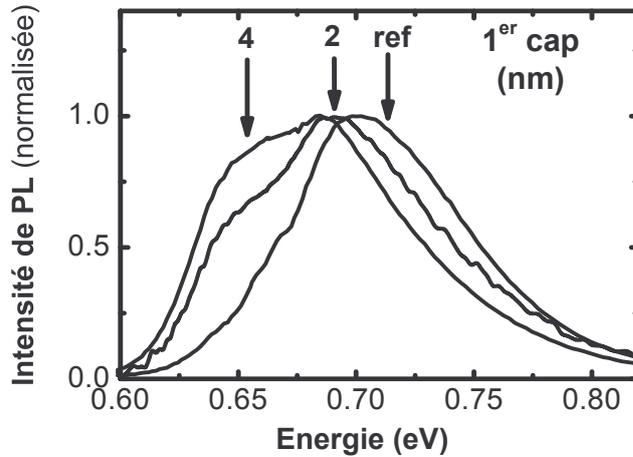


FIG. 4.6 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons DC Q1,18/Q1,18 avec des épaisseurs de premier cap de 4 et 2 nm et un AC sous  $As_2$  durant 60 s. La courbe de référence correspond à un échantillon SC Q1,18.

de l'émission vers les hautes énergies. Ainsi l'évolution observée est opposée aux résultats obtenus par la procédure DC InP/Q1,18, dont l'AC après le premier cap est réalisé sous  $P_2$ .

Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu pendant l'AC sous  $As_2$ , la morphologie de la surface a été analysée par AFM. Deux échantillons ont été réalisés. Le premier, noté A, est descendu rapidement à température ambiante sous flux d' $As_2$  juste après la formation des BQs. Le second, noté B, est descendu à température ambiante sous flux d' $As_2$  après la croissance d'un premier cap Q1,18 d'épaisseur 3 nm. La figure 4.7 présente les images AFM (4.7 (a)), les profils de ces images (4.7 (b)) et les données statistiques obtenus pour les BQs (4.7 (c)) pour les échantillons A et B. Premièrement, on remarque la présence de BQs sur l'échantillon B. Ceci confirme l'interprétation des spectres de PL : il n'y a pas d'effet de lissage du front de croissance pendant l'AC. D'autre part l'image AFM et la vue en coupe sont similaires pour les deux échantillons. L'effet de l'AC modifie donc peu la morphologie des BQs, bien qu'elles soient partiellement recouvertes par le Q1,18. Enfin les données statistiques sur les BQs montrent une densité surfacique équivalente. La hauteur et le diamètre moyens sont plus faibles pour l'échantillon ayant subi un AC sous flux d' $As_2$ . Les hauteurs sont déterminées à partir de la surface de base pour les deux échantillons. En supposant que la base des BQs de l'échantillon B est recouverte par 3 nm de Q1,18, la hauteur « réelle » des BQs est dans ce cas plus élevée que pour l'échantillon de référence (A). La réduction du diamètre apparent s'explique de la même

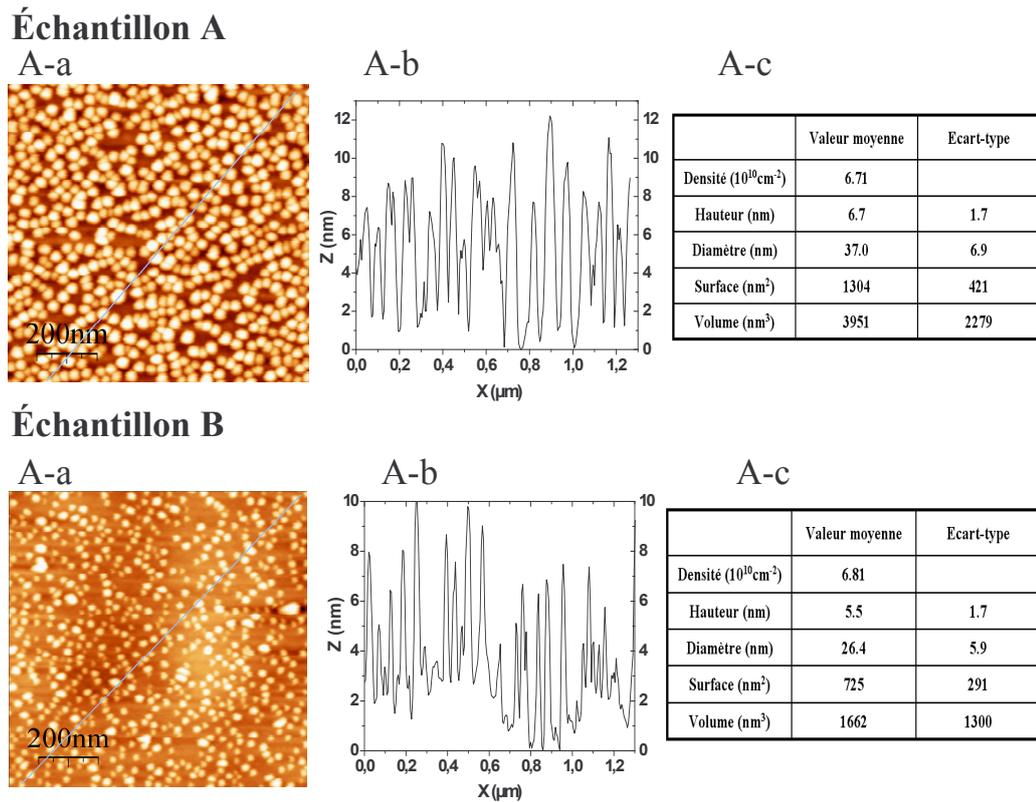


FIG. 4.7 – Images AFM (a), profils de la surface (b) et données statistiques (c) pour l'échantillon de référence sans premier cap de Q1,18 (A) et pour l'échantillon avec premier cap Q1,18.

manière. Ceci est cohérent avec le décalage vers les basses énergies des spectres de PL obtenus précédemment.

A partir de ces résultats nous pouvons proposer un modèle qualitatif des phénomènes ayant lieu durant l'AC sous flux d'As<sub>2</sub> à la surface de l'échantillon partiellement recouvert. La figure 4.8 schématise ces mécanismes. L'AC sous As<sub>2</sub> donne lieu à la formation de Ga<sub>0,2</sub>In<sub>0,8</sub>As à la surface du quaternaire par échange P/As. Cet alliage riche en InAs présente une densité d'énergie de surface proche d'InAs. Ceci n'est donc pas favorable à un mouillage de la surface par l'indium provenant du sommet de la BQ, contrairement à ce qui est observé sur GaAs lors de la formation de « quantum rings » [154]. Au contraire, comme l'alliage GaInAs est contraint en compression ( $\approx 2\%$ ), les adatoms d'indium peuvent migrer de cette couche vers le sommet non recouvert des BQs d'InAs, qui présente un paramètre de maille plus grand et constitue donc une zone moins contrainte. Ceci entraîne une augmentation de la taille de BQs au cours de l'AC et explique le décalage observé de l'émission de PL vers les basses énergies.

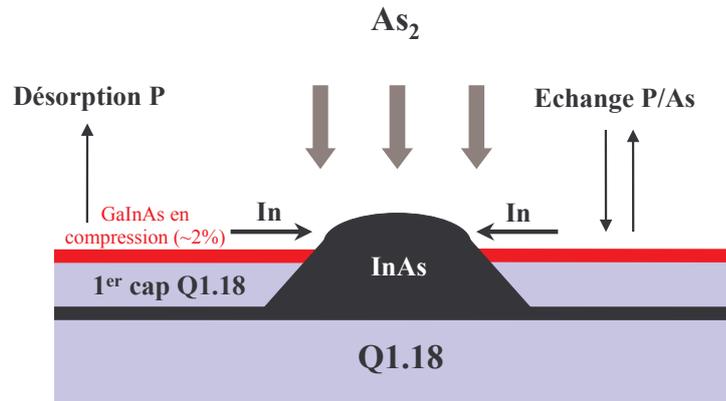


FIG. 4.8 – *Modèle de l'effet de l'AC sous arsenic sur les BQs partiellement recouvertes et la couche de Q1,18 du premier cap. Les flèches horizontales montrent le sens de migration des adatoms d'In. Les autres flèches symbolisent les échanges As/P.*

### Arrêt de croissance sous $P_2$

Nous présentons maintenant les résultats de photoluminescence pour un AC réalisé sous flux de  $P_2$  seul. La figure 4.9 montre les spectres de PL de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un premier cap de 4 et de 3 nm et un AC sous flux de  $P_2$ . La diminution de l'épaisseur du premier cap donne lieu à un décalage de l'énergie d'émission des pics de PL vers les hautes énergies. Ce décalage est dû à une augmentation du confinement des porteurs et donc relié à une réduction de la hauteur des BQs. Il est plus important pour une même épaisseur de premier cap Q1,18 que dans le cas de la procédure DC InP/InP ou InP/Q1,18, utilisant le même AC sous  $P_2$ . Entre l'émission de l'échantillon de référence et celui de premier cap 3 nm, les décalages vers les hautes énergies pour les trois structures DC sont respectivement de 173, 103 et 53 meV pour la procédure DC Q1,18/Q1,18, InP/InP et InP/Q1,18. La seule différence entre ces 3 structures est la composition du premier cap (Q1,18 ou InP). La largeur à mi-hauteur du pic associé à l'échantillon de premier cap 4 nm est réduite par rapport à la référence, ce qui indique que la dispersion des hauteurs des BQs est réduite lors de l'AC sous  $P_2$ . Pour l'échantillon de premier cap 3 nm, le décalage vers les hautes énergies étant très important, la position en énergie de l'émission des BQs est très proche des pics dus à l'émission de la WL et du Q1,18. Ces contributions, visibles

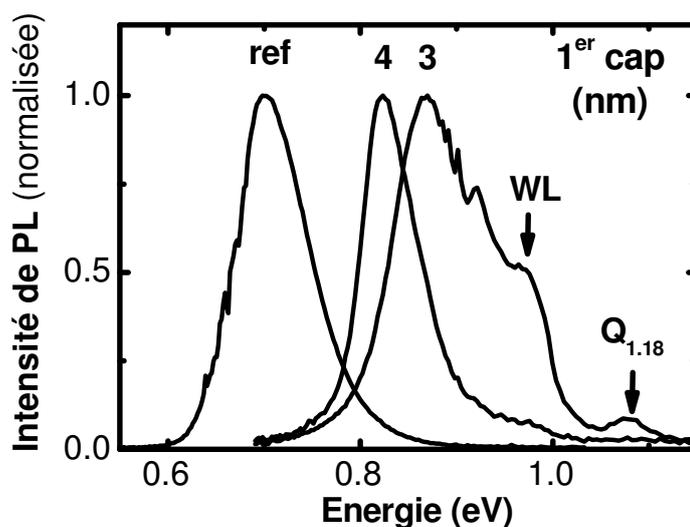


FIG. 4.9 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons DC Q1,18/Q1,18 avec une épaisseur de premier cap de 4 et 3 nm et un AC sous phosphore de 120 s. La courbe de référence correspond à un échantillon simple cap. Le bruit visible à 0,9 eV sur la courbe de droite provient de l'absorption par  $H_2O$  et doit être négligé. Les émissions de la couche de mouillage (WL) et du Q1,18 sont repérés par des flèches.

uniquement quand l'émission des BQs est à haute énergie, augmentent artificiellement la largeur du pic dû à l'émission des BQs.

Afin de préciser les mécanismes mis en jeu lors de l'AC sous  $P_2$ , nous avons étudié l'effet de la durée d'AC sous  $P_2$  sur la position en énergie du pic de PL. Les spectres de PL pour des échantillons avec un premier cap d'épaisseur fixée à 3 nm et des durées d'AC variables sont présentés sur la figure 4.10. Un décalage progressif de l'énergie d'émission des BQs vers les hautes énergies est observé pour une augmentation de la durée de l'AC sous  $P_2$ . L'écart entre l'énergie d'émission d'un échantillon de même hauteur de premier cap pour une durée d'AC sous  $P_2$  de 30 et 120 s atteint 43 meV. L'important décalage de l'énergie d'émission avec la durée de l'AC sous  $P_2$  illustre la difficulté à contrôler précisément la longueur d'onde d'émission des BQs DC Q1,18/Q1,18 pour un AC sous  $P_2$ . Les résultats de luminescence pour les deux paramètres étudiés, AC sous  $P_2$  pour différentes hauteurs de premier cap et durées de l'AC, peuvent s'interpréter en deux étapes.

Tout d'abord, le décalage vers les hautes énergies durant l'AC sous  $P_2$  (figure 4.9) sont comparables à ceux obtenus par Poole et coll. sur InP(001) [150] et peuvent donc s'interpréter par les mêmes mécanismes, présentés sur la figure 4.11. Quand la surface de

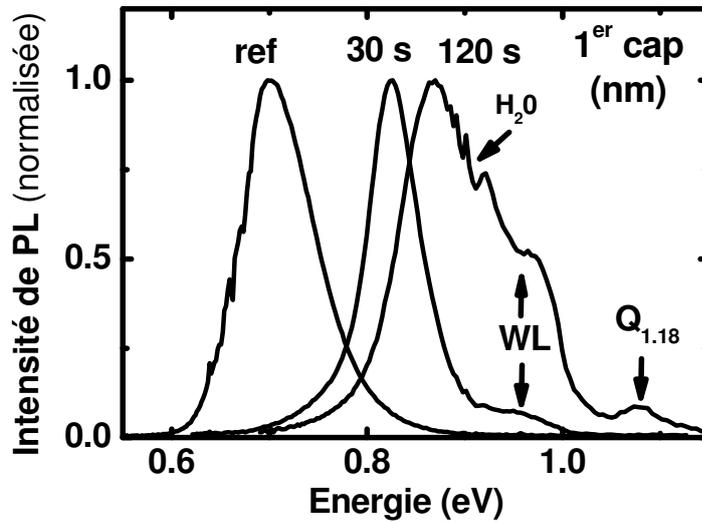


FIG. 4.10 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons DC Q1,18/Q1,18 avec des épaisseurs de premier cap de 3 nm et une durée de l'AC sous phosphore de 30 à 120 s. La courbe de référence correspond à un échantillon SC. Le bruit visible à 0,9 eV sur la courbe de droite provient de l'absorption de l'eau et sera négligé.

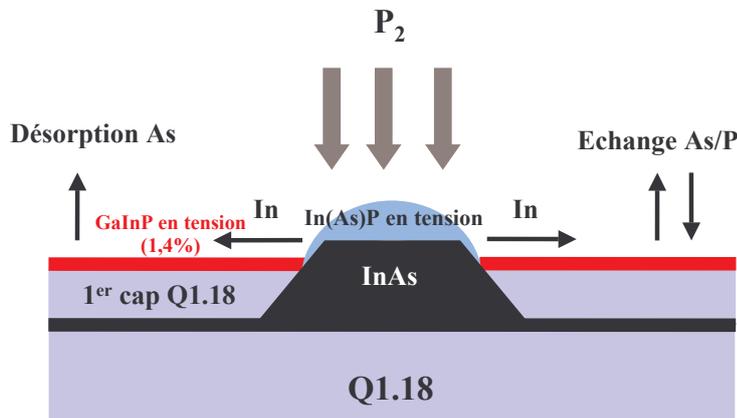


FIG. 4.11 – Modèle de l'effet de l'AC sous phosphore sur les BQs partiellement recouvertes et la couche de GaInAsP du premier cap. Les flèches horizontales montrent le sens de migration des adatoms d'In. Les autres flèches symbolisent les échanges As/P.

GaInAsP et les sommets des BQs sont exposés au flux de  $P_2$ , ils s'enrichissent en phosphore par échange As/P. A la surface du Q1,18, il y a formation d'une fine couche de GaInP, contrainte en tension. Le haut des BQs, partiellement relaxé, présente un paramètre de maille proche de celui d'InAs. L'InAsP formé par échange As/P au sommet non recouvert des BQs est contraint en tension. Les adatoms d'indium peuvent migrer du sommet des BQs vers la surface de GaInP. Ce transport de matière conduit à une réduction de la hauteur des BQs et donc à un décalage de l'énergie de luminescence du côté hautes énergies.

Le fait que le décalage vers les hautes énergies soit plus important lors de l'AC sous  $P_2$  par rapport à la procédure DC InP/Q1,18 ou InP/InP est surprenant. En effet, il a été montré que dans ce cas, la réduction de la hauteur des BQs par échange As/P durant l'AC sous  $P_2$  s'arrête quand la hauteur des BQs d'InAs se rapproche de l'épaisseur du premier cap [143], [150]. Dans le cas d'un premier cap en InP, les BQs enterrées sont protégées vis-à-vis de l'échange As/P. Il est possible que pour un premier cap en Q1,18, la protection ne soit pas efficace lors de l'AC sous  $P_2$ . L'étude de l'influence de la durée d'AC confirme cette hypothèse : le décalage continu de l'énergie d'émission vers les hautes énergies pour une augmentation de la durée d'AC montre que la réduction de la hauteur des BQs ne s'arrête pas à une hauteur proche de l'épaisseur du premier cap.

Pour tenter d'apporter une explication à ce comportement, nous avons représenté les mécanismes pouvant intervenir pendant l'AC sous  $P_2$  sur la figure 4.12. Ce modèle qualitatif montre que les BQs, même totalement recouvertes par le premier cap, peuvent être « désencapsulées » durant l'AC sous  $P_2$  et donc subir une diminution en taille. Le Q1,18 au-dessus des petites BQs complètement recouvertes se retrouve contraint en tension. Lors de l'AC sous  $P_2$ , l'échange As/P conduit à la formation de GaInP fortement contraint en tension au-dessus des BQs. Ceci entraîne une diffusion des adatoms de gallium et d'indium hors de la zone située au-dessus des BQs. La migration des atomes d'éléments III donne lieu à une désencapsulation des BQs. L'échange As/P au niveau des BQs est alors possible, car elles ne sont plus protégées par un premier cap. Il conduit à une diminution de leur hauteur. Ce modèle permet d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Si le premier cap ne protège plus les BQs, l'AC sous  $P_2$  entraîne une réduction de leurs dimensions et donc un décalage du pic de luminescence vers les hautes énergies.

Afin de vérifier les hypothèses de ce modèle, la morphologie de la surface du premier cap Q1,18 a été caractérisée par AFM après un AC sous  $P_2$ . L'évolution importante des spectres de PL (figures 4.9 et 4.10) suggère une évolution rapide de la surface au cours de l'AC sous  $P_2$ . Or l'observation par AFM est réalisée *ex situ*, après une descente en température sous  $P_2$  de 180 s environ. La morphologie observée sera donc probablement

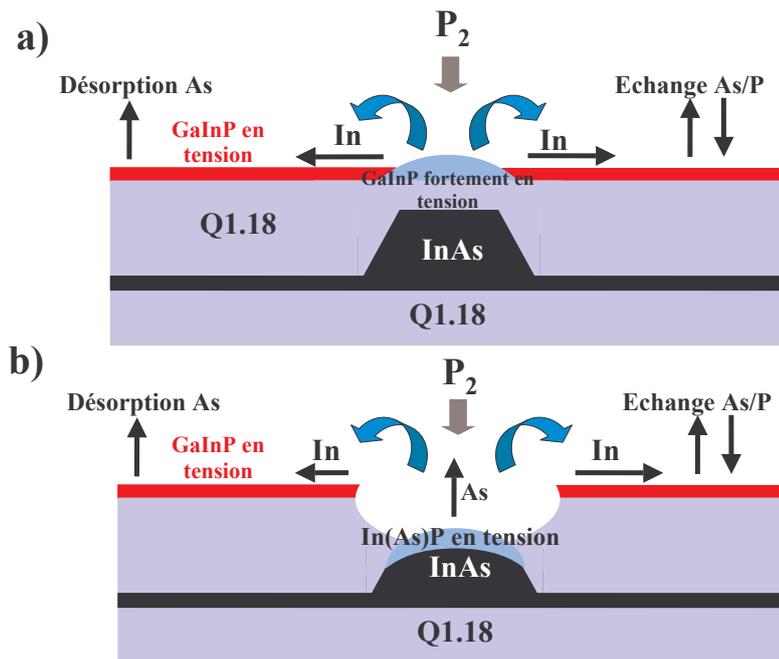


FIG. 4.12 – Modèle de l'effet de l'AC sous  $P_2$  sur les petites BQs, entièrement recouvertes par le premier cap de Q1,18. Les flèches horizontales montrent le sens de migration des adatoms d'In. Les autres flèches symbolisent les échanges As/P. Début de l'AC sous  $P_2$  (a) et après une certaine durée d'AC (b).

différente de celle existant avant le recouvrement par le second cap. Néanmoins, ces mesures peuvent permettre d'apporter des informations nouvelles.

La figure 4.13 montre l'image AFM de la surface (a), une dérivée de l'image AFM (b) et une vue en coupe (c). Cette dernière image est présentée uniquement pour faire ressortir le contraste. On observe plus de BQs sur la surface après une longue durée d'AC sous  $P_2$ , ce qui confirme la diminution efficace de la hauteur des BQs par cet AC. D'autre part, une modulation de la surface est observée, avec une période de 80 nm et une amplitude de l'ordre de 3 nm. L'amplitude de l'ondulation a la même valeur que l'épaisseur du premier cap. Ce résultat montre que le premier cap ne permet pas de protéger les BQs puisque le front de croissance est complètement ondulé. Cette ondulation peut s'expliquer par la relaxation de la couche de premier cap riche en GaInP, induite par le champ de contrainte généré par les BQs. L'étude par AFM confirme ainsi la validité du modèle proposé pour expliquer les importants décalages de l'émission des BQs vers les hautes énergies lors de l'AC sous  $P_2$ .

L'ensemble des résultats de PL et d'AFM montre que le premier cap de Q1,18 ne protège pas les BQs, même recouvertes, contre l'échange As/P lors d'un AC sous  $P_2$ .

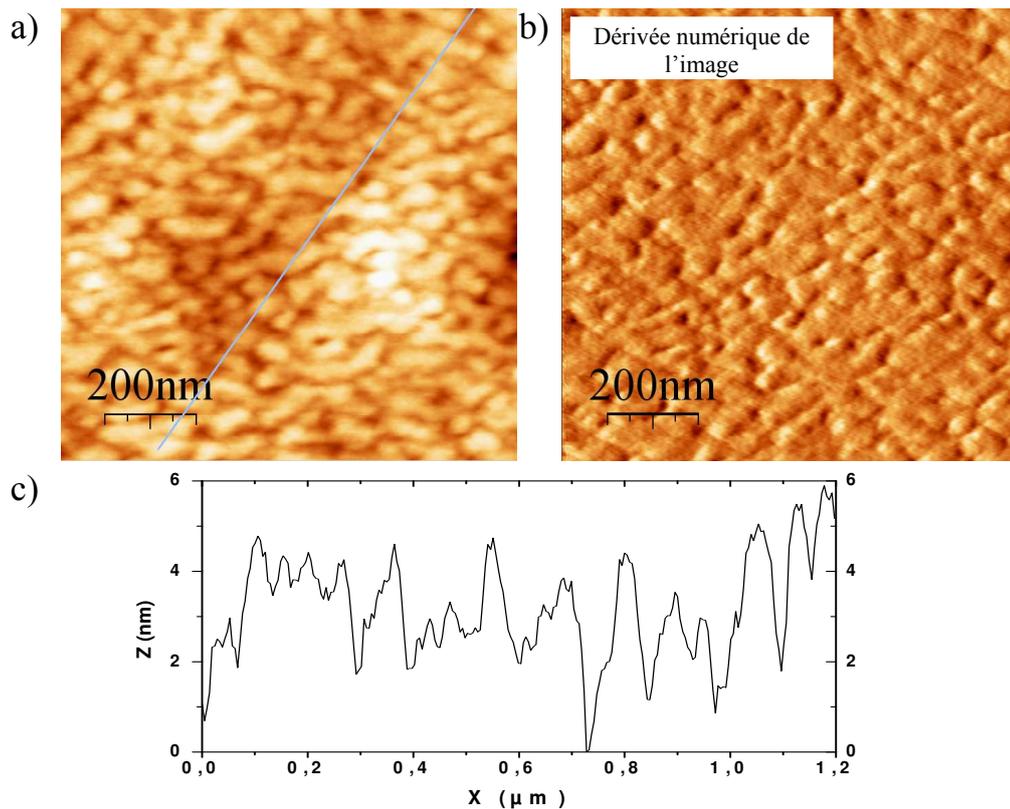


FIG. 4.13 – Images AFM (a), vue en coupe (b) et profil de l'image AFM (c) pour un échantillon de BQs partiellement recouvertes par un premier cap de Q1,18 de 3 nm et un AC sous  $P_2$  de 120 s.

L'AC sous  $P_2$  n'est donc pas adapté au contrôle de la longueur d'onde d'émission des BQs dans le cadre de la procédure DC Q1,18/Q1,18.

#### Arrêt de croissance sous $As_2$ et $P_2$

Nous avons étudié un autre arrêt de croissance, sous flux mixte d' $As_2+P_2$ . Le rapport  $As/P$  est choisi égal à celui utilisé pour la croissance du Q1,18. Les spectres de PL des échantillons ayant des épaisseurs de premier cap de 4, 3 et 2 nm après un AC sous  $As_2+P_2$  de 120 s sont présentés sur la figure 4.14 (a). La position en énergie de l'émission ainsi que l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'épaisseur du premier cap sont reportées sur la figure 4.14 (b). Quand l'épaisseur du premier cap est diminuée de 4 à 2 nm, un décalage progressif de l'énergie d'émission des BQs vers les hautes énergies est observé. On peut noter que ce décalage est nettement moins important que dans le cas d'un AC sous  $P_2$  seul. La largeur à mi-hauteur est réduite de 90 meV pour la référence à 60 meV, 67 meV et 78 meV pour les échantillons avec un premier cap respectivement

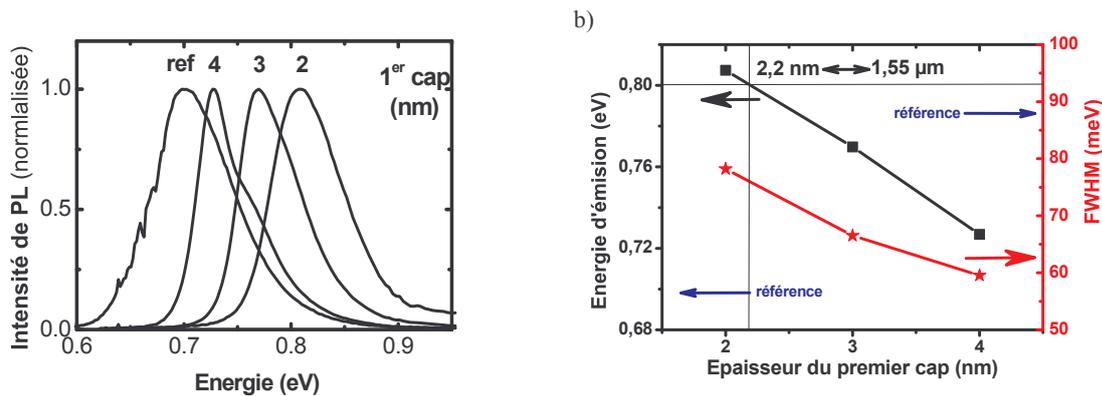


FIG. 4.14 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons DC Q1,18/Q1,18 avec des épaisseurs de premier cap de 4, 3 et 2 nm et un AC sous  $As_2 + P_2$  de 120 s (a). La courbe de référence correspond à un échantillon simple cap. Evolution de l'énergie d'émission et de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la hauteur du premier cap (b)

de 4 nm, 3 et 2 nm. La diminution de la largeur à mi-hauteur et le décalage de l'émission vers les hautes énergies montrent que la hauteur des BQs est réduite et que la dispersion des hauteurs est améliorée par cette procédure. Pour atteindre  $1,55 \mu\text{m}$ , la figure 4.14 (b) montre qu'une épaisseur de premier cap de 2,2 nm est requise. Nous avons ensuite étudié l'effet de la durée de l'AC sous flux d' $As_2 + P_2$  sur le pic de PL des BQs. Les spectres de PL pour des échantillons avec une épaisseur de premier cap fixée à 2,2 nm et une durée d'AC variant de 30 à 120 s sont représentés sur la figure 4.15. Les intensités ne sont pas normalisées pour permettre la comparaison de l'efficacité de PL entre les échantillons. Aucun décalage significatif de l'énergie d'émission avec l'augmentation de la durée d'AC sous  $As_2 + P_2$  n'est observé. Une durée plus longue d'AC n'entraîne donc pas une modification importante des BQs. Par ailleurs, on constate une diminution de l'intensité intégrée de PL pour les durées d'AC de 60 et 120 s par rapport à la plus courte durée d'AC (30 s). Cet effet peut se relier à une incorporation d'impuretés lors de l'AC, qui constituent des centres de recombinaison non radiative. Les différences observées entre un AC sous  $P_2$  seul ou un AC sous  $As_2 + P_2$  peuvent s'expliquer à l'aide d'un modèle qualitatif, présenté sur la figure 4.16. Lors de l'AC sous  $As_2 + P_2$ , la composition de la couche de Q1,18 de premier cap est supposée maintenue, le rapport des flux As/P étant identique à celui utilisé pour sa croissance. Au niveau des BQs émergentes, l'AC sous  $As_2 + P_2$  crée un alliage InAsP riche en phosphore par échange As/P. Cet alliage est contraint en tension, ce qui favorise la migration des adatoms d'indium vers la surface du Q1,18, entre les BQs. Ceci donne lieu à un lissage de la surface et à une réduction de la hauteur des BQs. D'autre part, la couche de Q1,18 n'étant pas altérée par l'échange As/P, elle

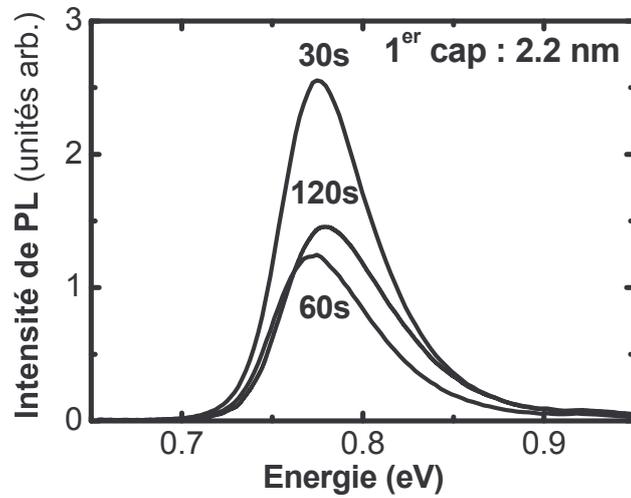


FIG. 4.15 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons DC Q1,18/Q1,18 avec un premier cap de 2,2 nm et une durée d'AC sous arsenic et phosphore variant de 30 à 120 s. Les intensités de PL ne sont pas normalisées pour permettre leur comparaison.

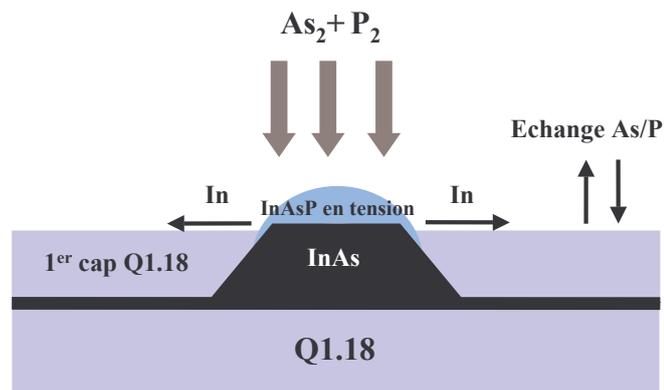


FIG. 4.16 – Modèle de l'effet de l'AC sous  $As_2 + P_2$  à la surface de l'échantillon après croissance du premier cap. Les flèches horizontales montrent le sens de migration des adatoms d'indium. Les autres flèches symbolisent les échanges As/P

protège efficacement les petites BQs complètement recouvertes. On peut alors supposer que la diminution de la hauteur des BQs s'arrête lorsqu'elles atteignent une valeur proche de l'épaisseur du premier cap de Q1,18, comme dans le cas d'un premier cap d'InP sous flux de P<sub>2</sub>. Ce modèle permet de comprendre pourquoi, au contraire de l'AC sous P<sub>2</sub> seul, l'AC sous As<sub>2</sub>+P<sub>2</sub> rend la procédure DC Q1,18/Q1,18 efficace pour le contrôle de la longueur d'onde d'émission et la diminution de la dispersion des hauteurs.

Nous avons également caractérisé la morphologie de la surface du premier cap de Q1,18 après un AC sous flux d'As<sub>2</sub>+P<sub>2</sub> par AFM. Les résultats sont présentés sur la figure 4.17. On observe l'absence de BQs sur la surface. Par contre la morphologie de la couche de

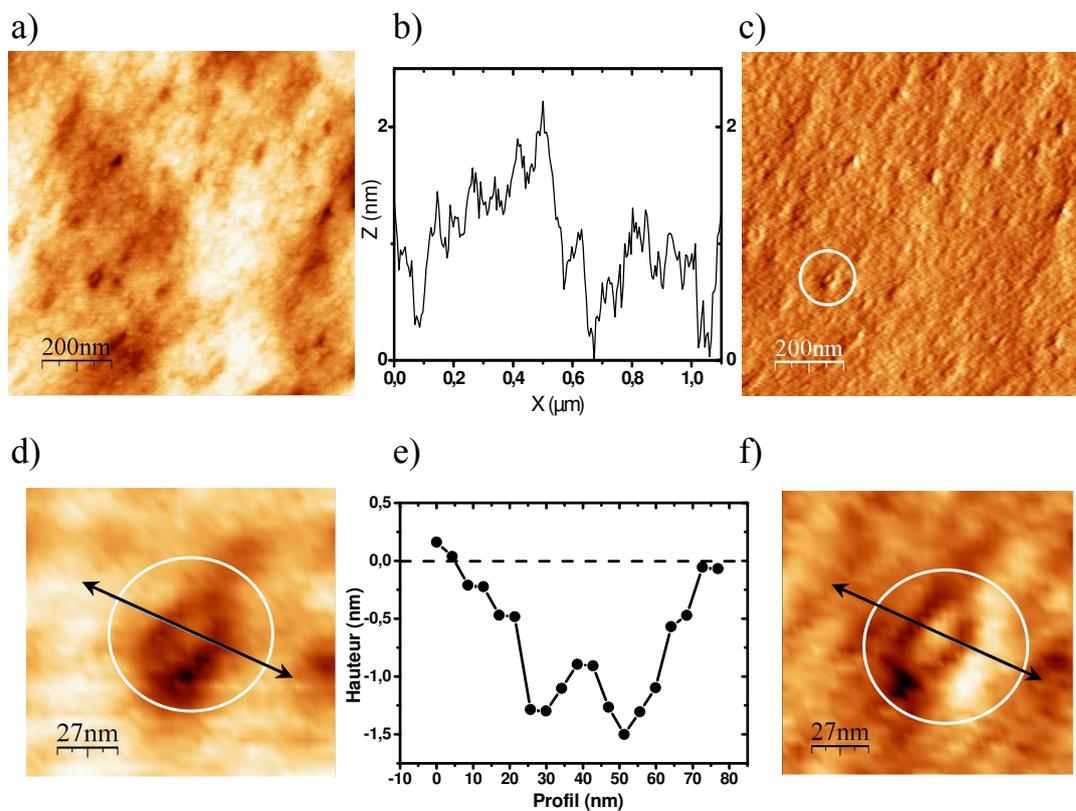


FIG. 4.17 – Images AFM (a), dérivée de l'image (b) et profil (c) pour un échantillon de BQs partiellement recouvertes par un premier cap de Q1,18 de 3 nm et descendu sous flux d'As<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>. Images AFM d'un détail de l'image AFM (c), profil (d) et dérivée de l'image (e).

premier cap diffère de celle observée pour un AC sous P<sub>2</sub> seul. En effet, la surface dans ce cas reste relativement plane, sans ondulation. Ce résultat est cohérent avec les mesures de PL ainsi que les hypothèses du modèle proposé. Il se comprend par une protection efficace

des BQs enterrées par le premier cap en Q1,18. Le lissage des BQs par un AC sous flux d'As<sub>2</sub>+P<sub>2</sub> est réalisé, puis le phénomène s'arrête.

On peut noter ponctuellement sur l'image AFM la présence de quelques défauts de planéité. Le détail de cette dépression est indiqué par un cercle sur la figure 4.17. Sur les images présentant ce détail à plus fort grossissement (d) et sa dérivée (f), on note la présence d'une protubérance au centre de la dépression. Ceci est confirmé par le tracé du profil de l'image suivant une direction (figure 4.17 (e)). Cette morphologie particulière peut s'expliquer par la présence sous la surface de Q1,18 d'une BQ plus volumineuse que la moyenne. En effet, nous avons vu au chapitre 1 que le recouvrement des BQs dépend de leurs dimensions. Une BQ volumineuse génère un champ de contrainte important sur les bords. Cette contrainte peut ralentir le recouvrement de cette zone et entraîner la formation d'une dépression de la couche de recouvrement au-dessus de la BQ. [148], comme il est observé ici.

### 4.3.2 Application de la procédure DC au Q1,08

Une limitation importante des BQs d'InAs sur Q1,18 pour l'application laser est le faible confinement des électrons, dû à une faible discontinuité de bande de conduction. Pour pallier cet inconvénient, nous avons étudié l'utilisation d'un alliage quaternaire permettant d'avoir une plus grande discontinuité de la bande de conduction. Cet alliage de Ga<sub>0.13</sub>In<sub>0.87</sub>As<sub>0.285</sub>P<sub>0.715</sub>, émettant à 1,08 μm, sera noté « Q1,08 ». Nous avons appliqué la procédure DC quaternaire en utilisant, après le premier cap, un AC sous As<sub>2</sub> + P<sub>2</sub> avec un rapport As/P identique à celui utilisé pour la croissance du Q1,08. Les spectres de PL des BQs DC Q1,08/Q1,08 avec des épaisseurs de premier cap de 4, 3 et 2 nm et un AC sous As<sub>2</sub>+P<sub>2</sub> de 60 s sont présentés sur la figure 4.18.

Quand l'épaisseur du premier cap diminue, l'émission des BQs se décale vers les hautes énergies. La largeur à mi-hauteur des spectres de PL est diminuée pour les échantillons DC Q1,08/Q1,08 par rapport à la référence (SC Q1,08). Ces évolutions sont pratiquement similaires à celles observées sur la figure 4.14 pour les BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un AC sous As<sub>2</sub> + P<sub>2</sub> et s'expliquent par les mêmes mécanismes. Il existe néanmoins, une petite différence entre les spectres de PL obtenus pour les deux types d'alliages quaternaires. En effet, le pic de PL de l'échantillon de référence SC Q1,08 est très proche en énergie de celui des BQs DC Q1,08/Q1,08 pour une épaisseur de premier cap de 4 nm. Afin de comprendre l'origine de cette émission à plus haute énergie des BQs SC Q1,08 par rapport à leur équivalent sur Q1,18, nous avons caractérisé des BQs non recouvertes formées sur ces deux alliages par AFM. L'étude statistique des images AFM a montré que les BQs

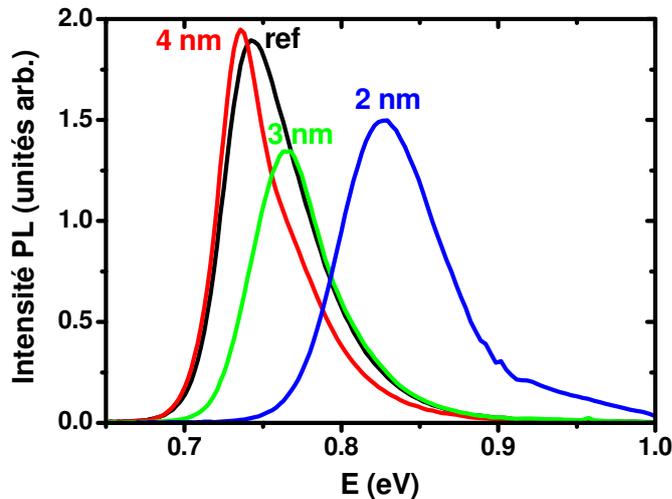


FIG. 4.18 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons avec des épaisseurs de premier cap de 4, 3 et 2 nm et un AC sous arsenic et phosphore de 60 s et un premier cap de Q1,08. La courbe de référence correspond à un échantillon simple cap.

formées sur Q1,08 présentent une densité ( $8,7 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ) plus forte ainsi qu'un diamètre (32 nm) et une hauteur réduits (5,8 nm) par rapport à celles formées sur Q1,18 (densité  $6,3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ , diamètre 37 nm, hauteur 6,4 nm) dans les mêmes conditions. Ces résultats expliquent l'émission à plus haute énergie et la plus faible largeur à mi-hauteur du pic de PL des BQs de référence. La hauteur de premier cap correspond alors quasiment à la hauteur des BQs SC après encapsulation, ce qui explique l'émission à une même énergie. La réduction de la largeur à mi-hauteur du pic de PL pour l'échantillon DC Q1,08/Q1,08 par rapport à la référence, de 62 à 50 meV est une démonstration de l'effet de filtrage apporté par la procédure DC. Le très faible décalage (7 meV) de l'émission des BQs DC, pour une épaisseur de 4 nm, vers les basses énergies de 7 meV par rapport à la référence est probablement dû à une petite variation des conditions de croissance entre les deux échantillons. On peut noter qu'une valeur de 50 meV pour la largeur totale à mi-hauteur est la plus faible obtenue jusqu'ici pour les BQs.

En résumé, l'utilisation de la procédure DC Q1,08/Q1,08 permet donc le contrôle de la longueur d'onde d'émission et une réduction de la largeur à mi-hauteur des spectres de PL comme dans le cas de la procédure DC Q1,18/Q1,18. La plus forte discontinuité de bande existant entre le Q1,08 et l'InAs ainsi que la plus faible largeur à mi-hauteur des spectres de PL pour les BQs DC Q1,08/Q1,08 devrait permettre une amélioration notable des performances lasers.

### 4.3.3 Application de la procédure DC aux BQs « optimisées » sur Q1,18 et Q1,08

Dans le chapitre 3, nous avons montré l'influence du flux d'As<sub>2</sub> sur les dimensions et la densité des BQs. La croissance avec une faible débit d'AsH<sub>3</sub> conduit à une augmentation de la densité des BQs, à de plus petites dimensions et à une plus faible dispersion en taille. Les résultats sont similaires pour la croissance sur Q1,18 et Q1,08. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la procédure DC pour ces BQs « optimisées ». Nous présentons ici une étude de l'influence de l'épaisseur du premier cap sur les propriétés optiques des BQs formées avec un faible débit d'AsH<sub>3</sub>.

Les échantillons sont réalisés en suivant la procédure de croissance DC, présentée précédemment (figure 4.5). La seule différence avec la procédure DC Q1,18/Q1,18 est l'utilisation d'un débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM au lieu de 5 SCCM, lors de la croissance de BQs d'InAs et de l'AC sous As<sub>2</sub> de 30 s. Les croissances DC sont réalisées pour deux alliages quaternaires : Q1,18 et Q1,08.

#### Procédure DC Q1,18/Q1,18 pour les BQs optimisées

La figure 4.19 présente les spectres de PL à température ambiante d'échantillons DC Q1,18/Q1,18 avec des épaisseurs de premier cap de 4, 2,5 et 2 nm et un AC sous As<sub>2</sub>+P<sub>2</sub> de 60 s.

On constate que l'énergie d'émission des BQs de référence (SC) est déjà située à haute énergie (0,8 eV), sans utilisation de la procédure DC. Ceci est dû au fait que la croissance à faible flux d'As conduit à de très faibles dimensions pour les BQs, comme nous l'avons vu au chapitre 3. La réduction de l'épaisseur du premier cap de (2,5 et 2 nm) entraîne un décalage de l'énergie d'émission vers les hautes énergies, comme observé pour la procédure DC Q1,18/Q1,18 « standard » (pour des BQs formées avec un débit d'AsH<sub>3</sub> de 5 SCCM). Néanmoins ici, le décalage vers les hautes énergies n'intervient que pour une épaisseur de premier cap inférieure à 3 nm. D'autre part, pour les BQs DC avec un premier cap de 4 nm, la position de l'énergie d'émission n'est pas modifiée par rapport à la référence (0.797 eV) et on n'observe pas de diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de PL. Ces effets peuvent se comprendre si l'on considère que la hauteur effective des BQs après recouvrement peut être plus faible que l'épaisseur du premier cap. En effet, le filtrage des hauteurs pour les BQs ne peut pas agir dans ce cas car elles sont toutes entièrement recouvertes. Au contraire, dès 2,5 nm d'épaisseur pour le premier cap, l'effet de filtrage est visible, par une réduction de la largeur à mi-hauteur pour l'échantillon DC, pourtant

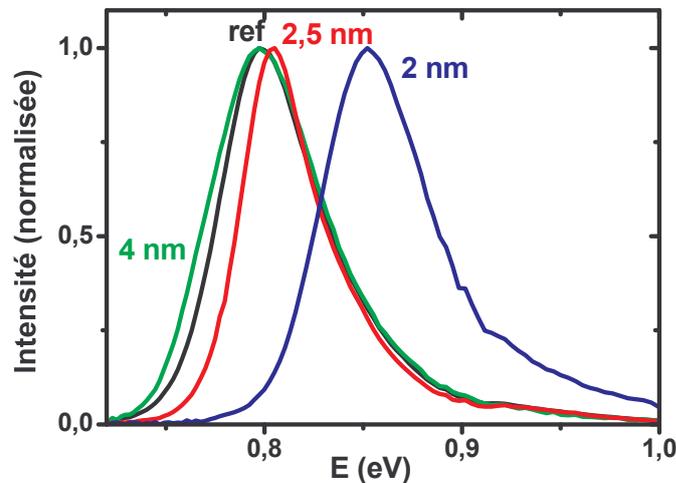


FIG. 4.19 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons DC Q1,18/Q1,18 avec des épaisseurs de premier cap de 4, 2,5 et 2 nm, un AC sous arsenic et phosphore de 60 s avec un débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM. La courbe de référence correspond à un échantillon simple cap également réalisé avec 0,3 SCCM d'AsH<sub>3</sub>.

pratiquement situé à la même énergie que la référence. A partir de ces observations, on peut évaluer la hauteur moyenne des BQs après l'étape de recouvrement (SC) à 3 nm environ.

Le résultat le plus important concerne la réduction de la largeur à mi-hauteur pour l'échantillon DC avec une épaisseur de premier cap de 2,5 nm. En effet elle est réduite à 47 meV par rapport à la référence (60 meV). Cette valeur est la plus faible obtenue jusqu'ici pour une émission proche de 1,55  $\mu\text{m}$ . Elle résulte des avantages combinés de l'optimisation du flux d'As<sub>2</sub> et de l'utilisation de la procédure DC Q1,18/Q1,18.

### Procédure DC Q1,08/Q1,08 pour les BQs optimisées

La figure 4.20 présente les spectres de PL à température ambiante d'échantillons DC Q1,08/Q1,08 pour des épaisseurs de premier cap de 4, 3 et 2 nm, avec un AC sous As<sub>2</sub>+P<sub>2</sub> de 60 s et un faible débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM.

On observe tout d'abord que la position en énergie des pics de PL reste quasiment constante par rapport à celle de la référence pour des épaisseurs de premier cap comprises

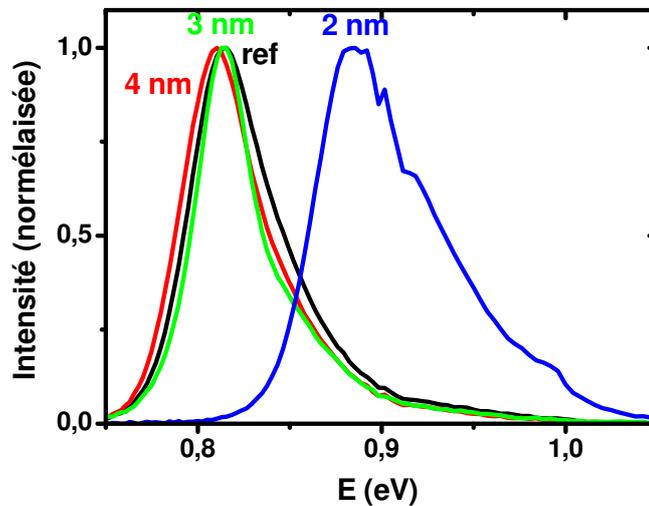


FIG. 4.20 – Spectres de PL à température ambiante pour des échantillons DC Q1,08/Q1,08 avec des épaisseurs de premier cap de 4, 3 et 2 nm, un AC sous arsenic et phosphore de 60 s et un débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM. La courbe de référence correspond à un échantillon SC également réalisé à bas flux d'As<sub>2</sub>.

entre 4 et 3 nm. Ensuite, l'énergie d'émission se décale de 70 meV vers les hautes énergies pour un premier cap de 2 nm.

Un léger décalage de 6 meV vers les basses énergies est constaté pour le premier cap de 4 nm. Pour un premier cap de 3 nm la position du pic de PL est exactement la même que celle de la référence. Par contre une forte diminution de la largeur à mi hauteur, de 54 meV pour la référence à 40 meV pour l'échantillon d'épaisseur de premier cap 3 nm est observée. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour la croissance DC Q1,18/Q1,18 avec le même débit d'AsH<sub>3</sub>. Il existe cependant une différence majeure du point de vue des applications. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic de PL des BQs DC Q1,08/Q1,08, pour un premier cap de 3 nm, est plus faible que celle obtenue à bas flux d'As<sub>2</sub> en procédure DC Q1,18/Q1,18 pour un premier cap de 2,5 nm. Ces valeurs plus faibles sur Q1,08, s'expliquent par le fait que la croissance des BQs sur cet alliage quaternaire conduit à des dimensions et à une dispersion plus faibles, quel que soit le débit d'AsH<sub>3</sub> utilisé, et notamment à bas flux d'As<sub>2</sub>. Ces résultats ont été présentés au chapitre 3. La croissance de BQs par la procédure DC Q1,08 à faible flux d'As<sub>2</sub> permet d'obtenir la plus faible largeur à mi-hauteur de l'émission de PL, tout en permettant un contrôle de la longueur d'onde d'émission de manière similaire aux autres procédures DC quaternaires. Cette procédure de croissance optimisée nous a permis d'obtenir les

meilleures caractéristiques optiques (longueur d'onde d'émission à  $1,55 \mu\text{m}$ , très faible largeur à mi-hauteur, forte intensité intégrée) pour les BQs réalisées dans ce travail.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté différentes procédures utilisées au laboratoire pour contrôler la longueur d'onde d'émission des BQs, basées sur le phénomène d'échange As/P. La procédure DC InP/InP et InP/Q1,18 a été rappelée. Ces procédures, de part l'utilisation d'un premier cap en InP n'ont pas permis de réaliser des structures lasers émettant à température ambiante en pompage électrique.

Dans ce travail, nous avons étudié une nouvelle procédure DC, appelée « DC Q1,18/Q1,18 », pour pallier cet inconvénient. En remplaçant l'InP du premier cap par du Q1,18 nous avons montré que l'étape d'AC sous flux d'éléments V est primordiale dans le contrôle de la longueur d'onde d'émission des BQs. L'effet de trois paramètres de croissance (épaisseur du premier cap, nature du flux d'éléments V durant l'AC et durée de l'AC) sur l'énergie d'émission des BQs a été étudiée. La morphologie de la surface après la croissance du premier cap a été caractérisée par AFM. L'AC sous  $\text{As}_2$  conduit à un décalage de l'énergie d'émission vers les basses énergies. Les ACs sous  $\text{P}_2$  seul, et  $\text{As}_2+\text{P}_2$  conduisent à un décalage de l'énergie d'émission vers les hautes énergies. L'AC sous  $\text{P}_2$  conduit à un décalage très rapide de l'énergie d'émission vers les hautes énergies. L'étude en fonction de la durée d'AC sous  $\text{P}_2$  a conduit à la conclusion que le premier cap de Q1,18 ne protège pas les BQs de l'échange As/P dans ce cas. Finalement l'AC sous flux mixte  $\text{As}_2+\text{P}_2$  induit un décalage vers les hautes énergies en réduisant l'épaisseur du premier cap, de façon comparable aux résultats obtenus en utilisant de l'InP pour le premier cap. La réduction de la hauteur des BQs s'arrête après une certaine durée d'AC, permettant un contrôle de la longueur d'onde d'émission de façon reproductible. Ces paramètres expérimentaux ont été optimisés pour contrôler la longueur d'onde d'émission autour de  $1,55 \mu\text{m}$ . Les structures lasers réalisées en employant cette procédure DC Q1,18/Q1,18 optimisée nous ont permis d'obtenir l'émission laser à température ambiante par pompage électrique. Les résultats lasers seront présentés dans le chapitre 6.

Nous avons proposé des modèles qualitatifs des mécanismes mis en jeu lors des différents AC de la procédure DC, qui permettent de comprendre les résultats expérimentaux. Ces mécanismes font intervenir la diffusion des éléments III, fortement influencés par le champ de contrainte, et les échanges As/P.

Enfin la procédure DC quaternaire/quaternaire (Q1,18 ou Q1,08) a été appliquée avec succès au contrôle de la longueur d'onde d'émission des BQs réalisées avec un fort et un faible débit d'AsH<sub>3</sub>. Ces derniers résultats ont permis l'obtention de très faibles largeurs de raies de PL. La procédure DC Q1,18/Q1,18 avec des BQs réalisées à faible flux a permis d'améliorer fortement les performance des lasers à BQs. Ces résultats seront présentés au chapitre 6.



---

---

# CHAPITRE 5

---

## Empilements des boîtes quantiques

### 5.1 Introduction

Dans le cadre de l'application laser des BQs, il est nécessaire d'avoir un gain modal maximum. Celui-ci est limité d'une part par la dispersion inhomogène des BQs et d'autre part par le faible recouvrement avec le mode optique dans la cavité. L'expression du gain modal ( $g_{mod}$ ) dépend de deux paramètres : le gain matériau ( $g_{mat}$ ) et le facteur de recouvrement du mode optique ( $\Gamma$ ). Son expression est la suivante :

$$g_{mod} = \Gamma \times g_{mat} \quad (5.1)$$

Ainsi, l'équation 5.1 montre que l'optimisation du facteur  $\Gamma$  est essentielle dans l'élaboration d'une structure laser. Il dépend essentiellement des paramètres de la zone de confinement optique (indice, épaisseur). Dans le cas des BQs, leurs faibles hauteurs et diamètres ainsi qu'un taux de recouvrement de la surface limité ( $\approx 50\%$ ), implique un facteur de recouvrement faible, de l'ordre de  $10^{-4}$ , soit un ordre de grandeur inférieur à celui des puits quantiques. En conséquence, le gain modal d'un laser à BQs est en général faible, de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$  pour un plan de BQs [155]. Suivant l'importance des pertes internes et miroirs, l'émission laser sur le niveau fondamental peut être impossible. L'émission laser se fait alors soit sur des niveaux excités de gain plus important ou alors n'est pas obtenue à température ambiante. L'empilement de plusieurs plans de BQs permet de dépasser cette limite en accroissant le nombre de BQs dans la structure. Il est donc

essentiel d'étudier les propriétés tant structurales qu'optiques des structures à plusieurs plans de BQs.

Il existe des nouveaux mécanismes intervenant lors de l'empilement des BQs, par rapport à la croissance d'un seul plan. Nous les rappelons ici brièvement. Ces mécanismes font intervenir l'influence du champ de contrainte anisotrope généré par le plan de BQs enterrées. Le champ de contrainte anisotrope se propage à partir du premier plan de BQs dans la couche d'espaceur. Ceci crée une modulation de l'énergie élastique à la surface du plan suivant et induit la formation préférentielle de BQs alignées verticalement de plan en plan [156], [65], [69]. A cause de l'influence du champ de contrainte créé par les BQs enterrées, les dimensions des BQs ont tendance à augmenter au cours de l'empilement [64], [157], [158]. L'organisation verticale des BQs et l'évolution des BQs au cours de l'empilement dépendent de l'épaisseur de l'espaceur, de sa composition ainsi que des caractéristiques des BQs (densité, dimensions, dispersions) du premier plan.

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord l'étude de l'empilement de BQs par la procédure Simple Cap (SC) InP et Double Cap (DC) InP, réalisée par RHEED et MET. Nous présenterons ensuite les propriétés optiques des empilements de BQs SC InP, DC InP/InP et DC InP/Q1,18, afin d'introduire l'étude de l'empilement de BQs selon la procédure DC Q1,18/Q1,18 (étudiée au chapitre 4). Les résultats obtenus pour les empilements de BQs réalisés à fort et faible flux d'As<sub>2</sub> seront comparés. Enfin, nous présenterons les premiers résultats obtenus dans le cadre de l'étude de l'organisation des BQs dans le plan.

## 5.2 Etude de l'empilement de BQs SC InP et DC InP/InP

Plusieurs équipes ont étudié l'empilement des BQs dans les systèmes InAs/GaAs et Si/Ge par RHEED. Les auteurs observent une diminution de l'EC de transition 2D/3D au cours de l'empilement [159], [160], [161]. Aucune étude, à notre connaissance, n'a porté sur l'étude de l'empilement de BQs d' InAs/InP(001) ni d'InAs/InP(113)B. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de l'EC au cours de l'empilement de BQs sur InP(113)B, selon la procédure Simple Cap (SC) et Double Cap (DC).

### 5.2.1 Croissance des échantillons

Les échantillons sont réalisés sur InP(113)B uniquement. La température de croissance est calibrée grâce à la fusion d'un bout d'InSb. Elle est fixée à 480°C pour l'ensemble de la croissance. La figure 5.1 illustre les séquences de croissance pour les deux procédures étudiées : SC InP (a) et DC InP/InP (b). Pour permettre une détermination précise de

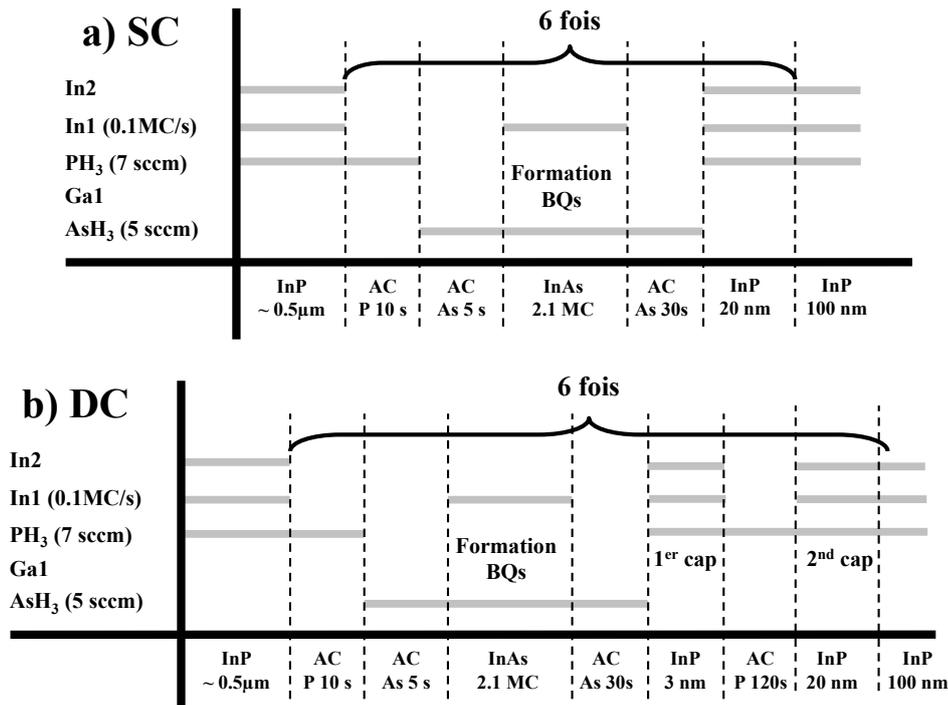


FIG. 5.1 – Séquences de caches pour les échantillons des séries d'empilements SC (a) et DC (b).

l'EC au RHEED, le dépôt de 2,1 MC d'InAs est réalisé à une faible vitesse de croissance, de 0,1MC/s (équivalent (001)). L'épaisseur de l'espaceur d'InP est fixée à 20 nm. Le diagramme RHEED est enregistré en continu sur la durée de l'empilement.

### 5.2.2 Evolution de l'EC au cours de l'empilement SC InP et DC InP/InP

L'utilisation de la procédure SC ou DC conduit à une évolution différente de l'EC au cours de l'empilement. L'ensemble des résultats sont présentés sur la figure 5.2. La figure 5.2 (a) illustre l'évolution de l'intensité RHEED sur un spot de diffraction 3D pour

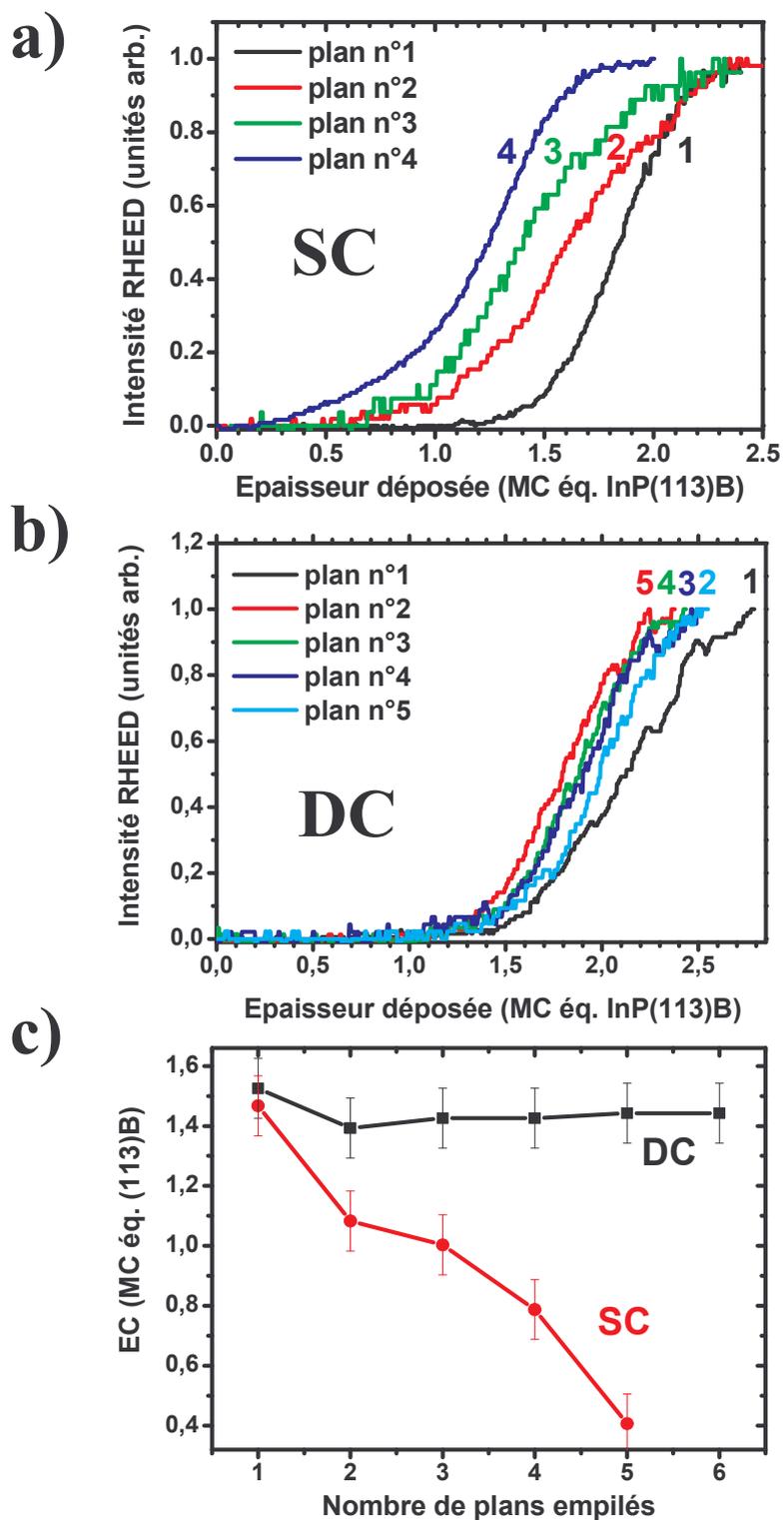


FIG. 5.2 – Evolution de l'intensité RHEED sur un spot de diffraction 3D pour l'empilement SC (a) et DC (b). Evolution de l'EC en fonction du nombre de plans pour l'empilement SC et DC InP (c).

l'empilement SC. On observe une diminution progressive de l'épaisseur d'InAs déposée nécessaire pour former les BQs au cours de l'empilement. La figure 5.2 (b) illustre l'évolution de l'intensité RHEED sur un spot de diffraction 3D pour la procédure d'empilement DC. On observe au contraire de la procédure SC, que la transition 2D/3D a lieu quasiment pour la même épaisseur pour chaque plan de BQs. La figure 5.2 (c) présente le bilan de l'évolution de l'EC au cours de l'empilement pour les deux procédures de croissance. On constate que dans le cas de l'empilement SC l'EC diminue de 1,47 MC pour le premier plan à 0,4 MC pour le cinquième plan. La quantité d'InAs déposée nécessaire à la formation des BQs se réduit à chaque plan empilé. De plus, l'intensité intégrée mesurée par RHEED décroît au cours de la croissance. Cette décroissance de l'intensité peut être associée à une dégradation (rugosification) du front de croissance. Pour le sixième plan l'intensité est trop faible pour permettre une mesure précise de l'EC, ce point ne figure donc pas sur le graphique. Dans le cas de la procédure DC au contraire, l'EC est globalement stable pour tous les plans. Elle diminue légèrement entre le premier (1,52 MC) et le second plan (1,39 MC) puis reste constante à 1,4 MC. La stabilité de l'EC pour l'empilement DC montre qu'à chaque plan, les BQs se forment dans les mêmes conditions (même quantité d'InAs déposée). Ceci devrait donner lieu à une stabilité des dimensions pour l'ensemble des plans de BQs.

Dans le cas de la croissance par la procédure SC, les BQs sont recouvertes simplement par un espaceur d'InP après leur formation. La procédure de croissance de cet empilement correspond à celle utilisée pour la majorité des empilements de BQs dans les systèmes InAs/GaAs et Ge/Si. Nous avons vu dans l'introduction du chapitre que l'observation d'une diminution de l'EC critique est la règle pour l'empilement dans ces systèmes. Nous pensons donc que l'interprétation de nos résultats concernant l'empilement SC de BQs d'InAs/InP(113)B peut se faire grâce aux mêmes arguments que ceux avancés dans les autres systèmes de matériaux. Les BQs génèrent un champ de contrainte anisotrope dans l'espaceur les recouvrant. Cette couche se retrouve alors contrainte en tension au-dessus des BQs enterrées. Lors du dépôt d'InAs du second plan, la diffusion des adatoms d'indium vers cette zone moins contrainte (pour InAs) est favorisée car le potentiel chimique  $\mu$  est plus faible. Cette diffusion préférentielle induit une sursaturation locale qui permet aux nucléi formés d'atteindre le volume critique plus rapidement. Les BQs se forment alors plus tôt. La quantité d'InAs déposée étant constante au cours de l'empilement, les BQs disposent alors de plus d'InAs pour croître. Cet effet peut conduire à l'augmentation des dimensions des BQs. Le champ de contrainte créé par les BQs enterrées dépend de leur taille. Une BQ plus grosse génère un champ de contrainte plus important, ce qui accélère la nucléation des BQs du plan suivant. Cet effet permet d'expliquer pourquoi l'épaisseur critique diminue non seulement entre le premier et second plan mais aussi pour les plans

suivants. Un autre phénomène, propre au système InAs/InP, peut participer à la diminution de l'EC au cours de l'empilement : il s'agit de l'échange P/As. En effet, l'échange P/As peut se produire durant le dépôt d'InAs à la surface de la couche tampon d'InP. Cet échange As/P est favorisé aux endroits où le champ de contrainte est plus important, c'est-à-dire au-dessus des BQs enterrées. Cet effet peut conduire à une augmentation de la quantité d'InAs disponible pour la formation de BQs et donc favoriser la nucléation plus rapide des BQs sur ces sites préférentiels.

Dans le cas de la croissance par la procédure DC, les mêmes effets sont attendus. Néanmoins, le volume des BQs est fortement réduit après la formation du premier cap, et durant l'AC sous  $P_2$ . Le champ de contrainte généré par les BQs dans l'espaceur est alors plus faible que dans le cas de la croissance par la procédure SC. D'autre part, la procédure DC permet d'aplanir le front de croissance avant la croissance de l'espaceur de second cap. Ces deux mécanismes permettent de rendre compte de la stabilité de l'EC au cours de l'empilement par la procédure DC.

### 5.2.3 Etude de l'empilement SC InP et DC InP/InP par MET

Afin de relier l'évolution de l'EC aux propriétés structurales de la structure complète, une étude par MET est réalisée sur des échantillons identiques à ceux étudiés par RHEED. Les micrographies MET sont présentées sur la figure 5.3. Les images montrent un empilement de quinze plans de BQs d'InAs sur InP(113)B, réalisées par la procédure d'encapsulation SC (a) et DC (b), avec un espaceur de 20 nm.

On constate sur les vues d'ensemble plusieurs différences entre les échantillons. Tout d'abord pour l'empilement en procédure SC (figure 5.3 (a)), la structure est fortement dégradée, avec introduction de défauts dès le troisième plan. Au contraire l'empilement DC reste parfaitement stable sur l'ensemble des 15 plans et ne présente pas de défauts. Afin de comparer l'évolution des dimensions des BQs au cours de l'empilement SC et DC, des vues à plus fort grossissement sont présentées sur la figure 5.3 (c) et (d). Dans les deux cas une organisation verticale des BQs est constatée. La différence principale entre les deux échantillons concerne les dimensions des BQs. Une augmentation des dimensions latérales et verticales est observée au cours de l'empilement SC, tandis que les dimensions des BQs en procédure DC restent quasiment identiques. Ces évolutions sont en parfait accord avec l'étude par RHEED. En effet, pour l'échantillon SC, les BQs grossissent de plan à plan, ce qui était supposé du fait de la diminution de l'EC. Le champ de contrainte dû aux BQs enterrées est plus important pour chaque nouveau plan empilé. A partir du troisième plan, la déformation inhomogène de la couche d'encapsulation entraîne l'introduction de

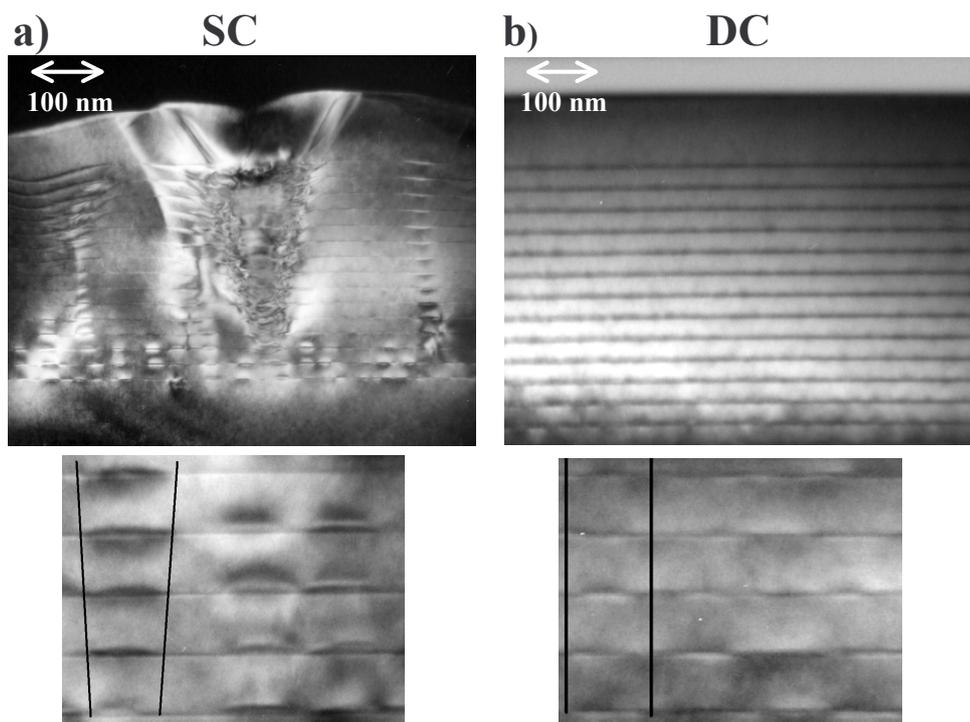


FIG. 5.3 – Clichés MET en coupe selon [33-2] à 200 kV sur Philips CM20 en champ sombre (113). Vue d'ensemble (images du haut) et des premiers plans (images du bas) d'un empilement de quinze plans de BQs réalisés en utilisant une procédure d'encapsulation SC (a) et DC InP (b). Les traits sur les images du bas permettent de suivre l'évolution de la taille latérale. Clichés réalisés par A. Ponchet.

défauts, comme constaté sur la figure 5.3 (b). Une telle détérioration de l'empilement n'est pas observée dans le système InAs/GaAs pour un si faible nombre de plans empilés [65]. La détérioration rapide de la structure SC pour nos échantillons d'InAs/InP(113)B peut s'expliquer par la faible stabilité de la surface (113)B par rapport à l'orientation (001), du fait de sa forte densité d'énergie de surface. Il paraît raisonnable de penser que l'accumulation de l'énergie élastique due au champ de contrainte puisse favoriser une relaxation de la surface sous forme d'une ondulation du front de croissance. Cette ondulation est observée couramment lors de la croissance d'alliages contraints, particulièrement pour une croissance d'un matériau en tension. Cette ondulation peut influencer sur la nucléation et conduire à la formation de BQs très volumineuses, induisant la création de défauts. On peut noter en effet la formation de dislocations dans les régions fortement perturbées. Ces défauts entraînent une dégradation importante des propriétés optiques. Dans le cas de l'empilement DC, la stabilité de l'EC montre que la procédure DC permet de maintenir des tailles équivalentes pour les BQs de chaque plan et ainsi de supprimer la dégradation

de la structure. L'absence de dégradation est confirmée par les bonnes propriétés optiques des empilements de BQs DC. Nous verrons dans la suite que l'intensité de PL intégrée augmente avec le nombre de plans empilés.

En conclusion, l'étude par RHEED nous a permis de déterminer l'évolution de l'EC de transition 2D/3D au cours de l'empilement de BQs sur InP(113)B. La diminution de l'EC au cours de l'empilement SC et sa stabilité lors d'un empilement DC sont corrélées à l'étude *ex situ* par MET. Les BQs SC grossissent au cours de l'empilement alors que le DC permet de conserver des dimensions de BQs semblables pour chaque plan. Le grossissement des BQs au cours de l'empilement SC donne lieu à l'introduction de défauts structuraux (dislocations). L'empilement DC permet de conserver une bonne qualité structurale.

### 5.3 Propriétés optiques des empilements DC InP/InP et InP/Q1,18

L'étude de la procédure DC réalisée précédemment au laboratoire a permis la maîtrise de la croissance de l'empilement de BQs DC InP/InP et InP/Q1,18 de bonnes qualités structurales et optiques ainsi que le contrôle de la longueur d'onde d'émission [143]. Pour introduire l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 étudié dans ce travail, nous rappelons brièvement les résultats marquants de cette étude.

#### 5.3.1 Propriétés optiques des empilements de BQs SC et DC InP/InP

Les spectres de luminescence à température ambiante d'empilements de BQs d'InAs/InP utilisant la procédure SC et DC sont reportés sur la figure 5.4. Pour les empilements de BQs SC on note un décalage croissant des pics de luminescence vers les basses énergies avec le nombre de plans. Ce décalage a été attribué à une augmentation des dimensions des BQs dans les plans supérieurs. Pour six plans de BQs l'élargissement du pic de PL et la diminution de l'intensité intégrée montre une dégradation importante par rapport à une structure à 3 plans de BQs. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par MET (figure 5.3 (a)) et RHEED (figure 5.2 (c)).

Les résultats de PL pour les empilements de 3 à 12 plans de BQs DC InP/InP sont reportés sur les figures 5.4 (b) à (d). Contrairement à l'empilement SC, l'énergie d'émission ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic de PL restent stables jusqu'à 6 plans de BQs.

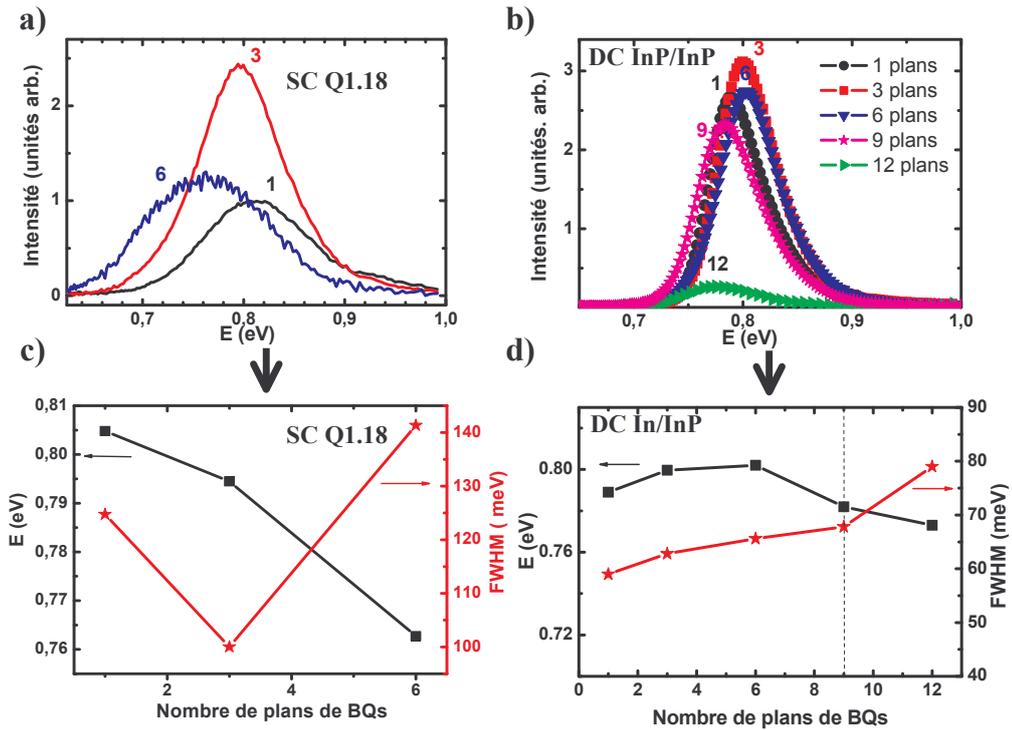


FIG. 5.4 – Spectres de PL à température ambiante pour des empilements simple cap dans Q1,18 avec un AC sous  $P_2$  de 15 s (a) et sur des empilements DC InP/InP (b). L'espaceur est de 10 nm. Les figures (c) et (d) présentent l'évolution de l'énergie d'émission et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) avec le nombre de plans empilés pour ces deux procédures.

Pour un empilement d'un nombre de plans supérieur à 6, des différences apparaissent. A partir du neuvième plan l'énergie d'émission se décale vers les basses énergies et la largeur à mi-hauteur augmente. La structure à 12 plans a une énergie d'émission décalée de 16 meV vers les basses énergies, une largeur à mi-hauteur de 80 meV et une faible intensité intégrée (diminution d'un facteur 6 par rapport à 1 plan).

Pour les six premiers plans, stables, on peut interpréter les résultats comme une conséquence de la procédure DC. En effet cette procédure permet de contrôler la hauteur des BQs indépendamment de leur taille initiale. Ainsi, même si la hauteur des BQs augmente au cours de l'empilement, après le DC, leur hauteur est fixée par l'épaisseur du premier cap. Seul le diamètre est à même d'être modifié. L'énergie du maximum du pic de PL varie alors peu quel que soit le nombre de plans. De plus nous avons montré précédemment que la procédure DC tronque la distribution des tailles de BQs ce qui permet de réduire la largeur des pics de PL. Lors de l'empilement, l'effet de la procédure DC se répète pour chaque plan. La dispersion en hauteur des BQs est alors en moyenne identique pour les six premiers plans, ce qui se manifeste par l'absence de modification de la largeur de raie

quelque soit le nombre de plans. A partir d'un certain nombre de plans ( $> 6$ ), la procédure DC ne paraît plus contrôler l'énergie d'émission. La présence de BQs relaxées est probable, ce qui détériore les propriétés optiques.

### 5.3.2 Propriétés optiques des empilements de BQs DC InP/Q1,18

Les propriétés optiques des empilements de BQs DC InP/Q1,18 ont aussi été étudiées. Les spectres de PL sont présentés sur la figure 5.5 pour un empilement de 3 et 6 plans de BQs, avec un espaceur de 10 nm. Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour

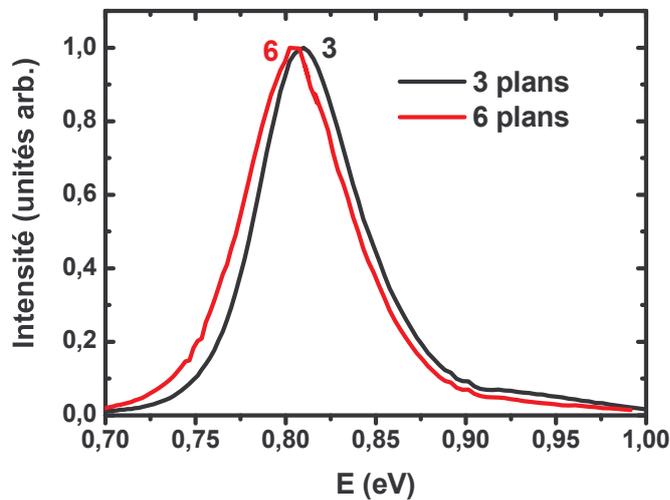


FIG. 5.5 – Evolution de l'intensité intégrée d'échantillons à 3 et 6 plans de BQs en fonction de l'épaisseur de l'espaceur entre les plans.

un DC InP/InP. L'énergie d'émission se décale légèrement vers les basses énergies pour l'échantillon à 6 plans de BQs. La largeur à mi-hauteur reste quasiment stable au cours de l'empilement, entre 3 et 6 plans. Pour 6 plans, l'intensité intégrée est multipliée par 4. Ceci témoigne d'une bonne qualité structurale de l'empilement. L'utilisation d'un espaceur en Q1,18 n'entraîne donc pas de dégradation des propriétés optiques des BQs, comme pour les espaceurs d'InP.

### 5.3.3 Influence de l'épaisseur de l'espaceur

L'influence de l'épaisseur de l'espaceur d'InP sur les propriétés optiques a été étudiée. Pour les 4 épaisseurs (5, 10, 20, 30 nm), la procédure DC permet de maintenir une faible largeur à mi-hauteur et une même énergie d'émission pour un empilement de 3 et 6 plans de BQs DC InP/InP. La figure 5.6 montre l'évolution de l'intensité intégrée pour une structure à 3 plans de BQs en fonction de l'épaisseur de l'espaceur entre les plans. L'intensité intégrée augmente avec l'épaisseur de l'espaceur, puis sature pour des épais-

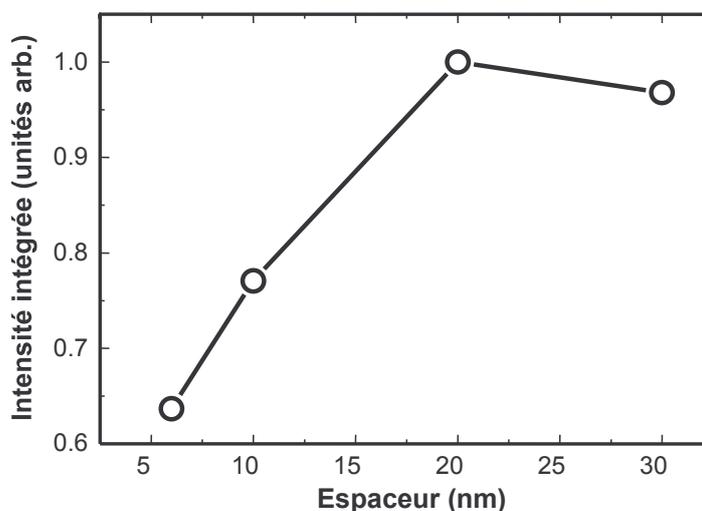


FIG. 5.6 – Evolution de l'intensité intégrée à température ambiante d'une structure à 3 plans de BQs DC InP/InP en fonction de l'épaisseur de l'espaceur entre les plans.

seurs supérieures à 20 nm. Aux faibles épaisseurs de l'espaceur, un comportement similaire a été observé dans le système InAs/GaAs par Xie et coll. [156]. Ces auteurs ont mis en évidence la présence de dislocations qui se forment dans les zones fortement contraintes, au bord des BQs de grande taille. La densité de dislocations augmente avec le nombre de plans et avec la réduction de l'épaisseur de l'espaceur. Ces défauts se traduisent par une diminution de l'intensité intégrée. Dans le cas des BQs DC InP/InP, la diminution de l'intensité intégrée de PL pour les faibles épaisseurs de l'espaceur peut être également liée à l'introduction de défauts non radiatifs lors de l'empilement. Au vu des résultats présentés ici, l'épaisseur de l'espaceur a été fixée à 20 nm pour les échantillons étudiés dans ce chapitre.

## 5.4 Etude de l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 à flux d'As<sub>2</sub> standard

Nous avons montré au chapitre 4 que la procédure de croissance DC Q1,18/Q1,18 permet de contrôler la longueur d'onde d'émission de structures à un plan de BQs. Lors de l'empilement de plusieurs plans, l'utilisation de Q1,18 pour le premier cap permet de ne pas introduire des barrières de potentiel, contrairement à la procédure de croissance DC InP/Q1,18. Nous avons étudié les propriétés optiques et structurales de l'empilement des BQs DC Q1,18/Q1,18.

### 5.4.1 Croissance des échantillons

Les résultats présentés ici sont obtenus pour des BQs formées avec un flux d'As<sub>2</sub> standard (5 SCCM). La figure 5.7 présente les séquences de croissance des échantillons de cette étude. Les arrêts de croissance sont optimisés afin de limiter les transitoires de flux, particulièrement pour les éléments V.

### 5.4.2 Propriétés optiques de l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 à flux d'As<sub>2</sub> standard

L'effet de l'empilement de plusieurs plans de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 20 nm et une épaisseur de premier cap de 2,2 nm est étudié par photoluminescence. La figure 5.8 présente les spectres de PL des échantillons ainsi que l'évolution de l'énergie d'émission, de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité intégrée. On observe un décalage progressif de l'énergie d'émission vers les basses énergies en fonction du nombre de plans empilés. Ce décalage en énergie atteint 37 meV pour 6 plans par rapport à la référence (un plan). La largeur à mi-hauteur augmente aussi au cours de l'empilement des plans de BQs, en passant de 59 à 76 meV. Ces résultats, différents de ceux présentés pour le DC InP/InP et InP/Q1,18, peuvent s'interpréter par une augmentation des dimensions et de la dispersion des BQs au cours de l'empilement. L'intensité intégrée reste stable entre 1 et 6 plans (figure 5.8 (d)). Ainsi, bien que les dimensions des BQs semblent augmenter au cours de l'empilement, ce résultat montre que la qualité optique des structures est préservée. Il n'y a pas création de défauts non radiatifs, comme observé dans le cas de l'empilement par la procédure SC InP.

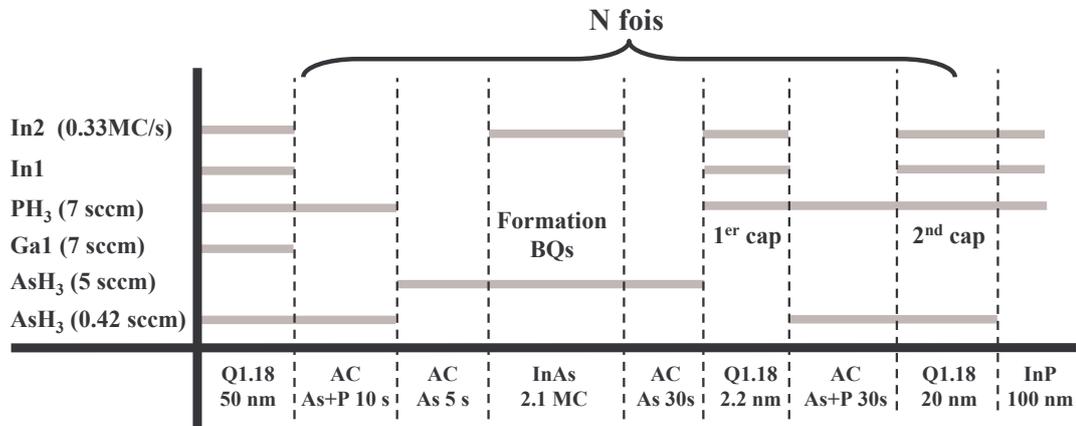


FIG. 5.7 – Séquences de croissance d'un empilement de  $N$  plans de BQs d'InAs DC Q1,18/Q1,18. Le débit d'AsH<sub>3</sub> est de 5 SCCM et l'espaceur fait 20 nm.

La procédure DC Q1,18/Q1,18 devrait permettre de supprimer l'augmentation des dimensions des BQs, tout du moins de leurs hauteurs, et donc de contrôler la longueur d'onde d'émission. Cependant le diamètre est à même d'être modifié. Il est donc possible que son augmentation au cours de l'empilement conduise à un décalage vers les basses énergies. Afin de mieux comprendre les mécanismes qui entraînent l'évolution constatée des spectres de PL, nous avons mené une étude des propriétés structurales des empilements DC Q1,18/Q1,18 par AFM et MET.

### 5.4.3 Propriétés structurales des empilements de BQs DC Q1,18/Q1,18

L'étude des propriétés structurales des BQs est réalisée grâce à des échantillons comportant un nombre variable de plans encapsulés, plus un dernier plan non recouvert. Deux séries d'échantillons sont réalisées. La première série présente un dernier plan de BQs non recouvertes, descendu à température ambiante sous flux d'As<sub>2</sub>. La figure 5.9 (a) présente

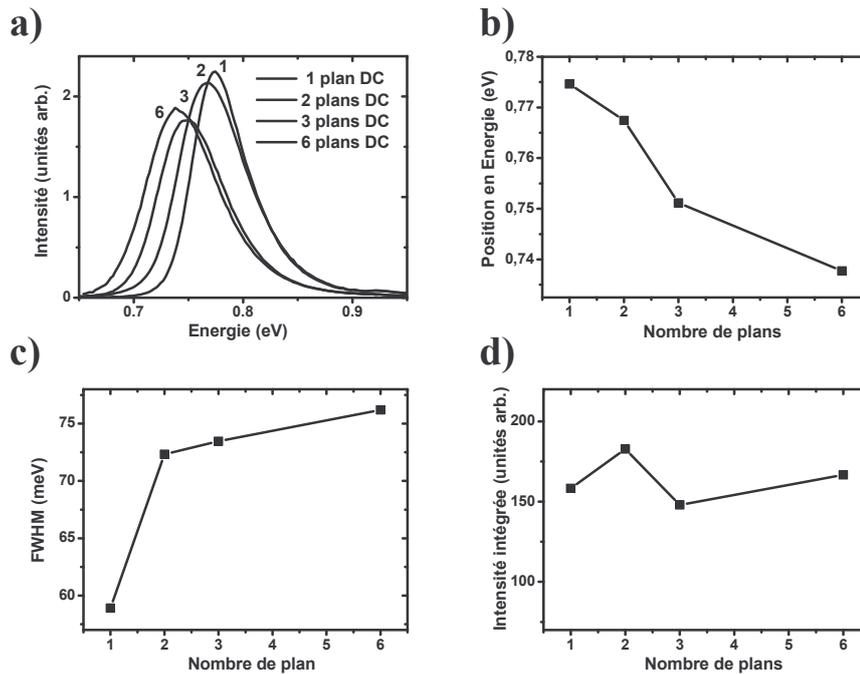


FIG. 5.8 – Spectres de PL à température ambiante pour des empilements de BQs d'InAs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 20 nm et un premier cap de 2,2 nm (a). Evolution de l'énergie d'émission en fonction du nombre de plans (b). Evolution de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre de plans (c). Evolution de l'intensité intégrée en fonction du nombre de plans (d).

les séquences de croissance de ces échantillons. Les plans de BQs d'InAs sont réalisés avec un débit d'AsH<sub>3</sub> de 5 SCCM et un espaceur de 20 nm. Les structures possédant N plans enterrés et un plan en surface, non encapsulé, seront désormais appelées « (N+1) ». La seconde série d'échantillons présente N plans de BQs enterrées, plus un espaceur de Q1,18 (constituant normalement la couche tampon pour le dernier plan de BQs). Les séquences de croissance de cette deuxième série d'échantillons sont reportées sur la figure 5.9 (b).

### Etude par AFM du dernier plan de BQs non recouvertes

Les images AFM pour un plan (référence) et des empilements de 1+1, 2+1 et 5+1 plans sont présentées sur la figure 5.10. On constate une augmentation progressive des dimensions des BQs, dès le second plan. Les images ne montrent pas la présence de très grosses BQs avant le sixième plan. Ceci permet de penser que les BQs relaxées plastiquement sont en nombre très limité pour un empilement de moins de 6 plans. La structure à 5+1 plans présente quelques BQs probablement relaxées plastiquement. Elle sont beaucoup plus volumineuses que le reste de la distribution de BQs, mais demeurent néanmoins

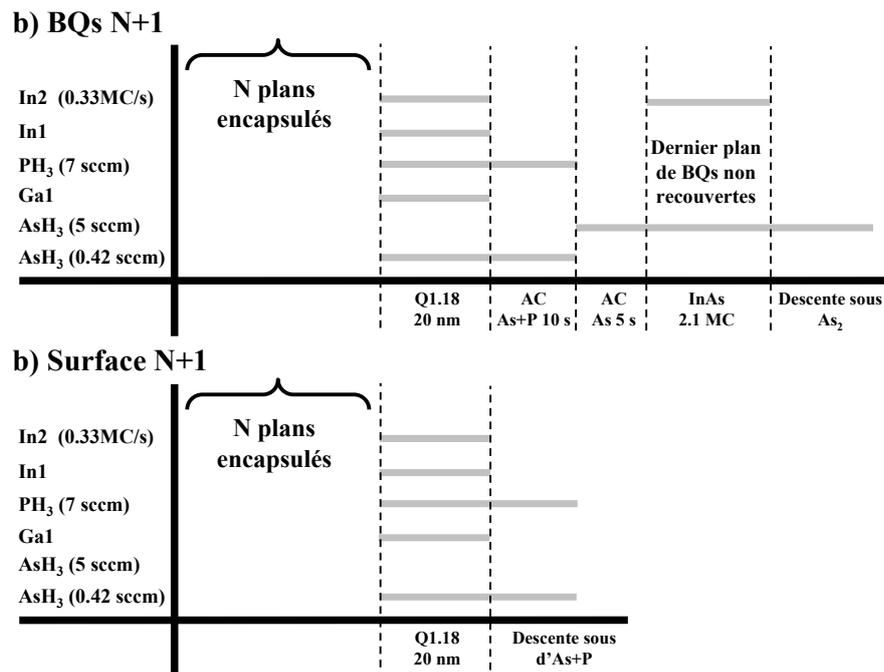


FIG. 5.9 – Séquences de croissance d'empilements de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 20 nm et un flux d'As<sub>2</sub> de 5 SCCM, pour des échantillons dont le dernier plan est non recouvert (a) ou le dernier espaceur est non recouvert (b).

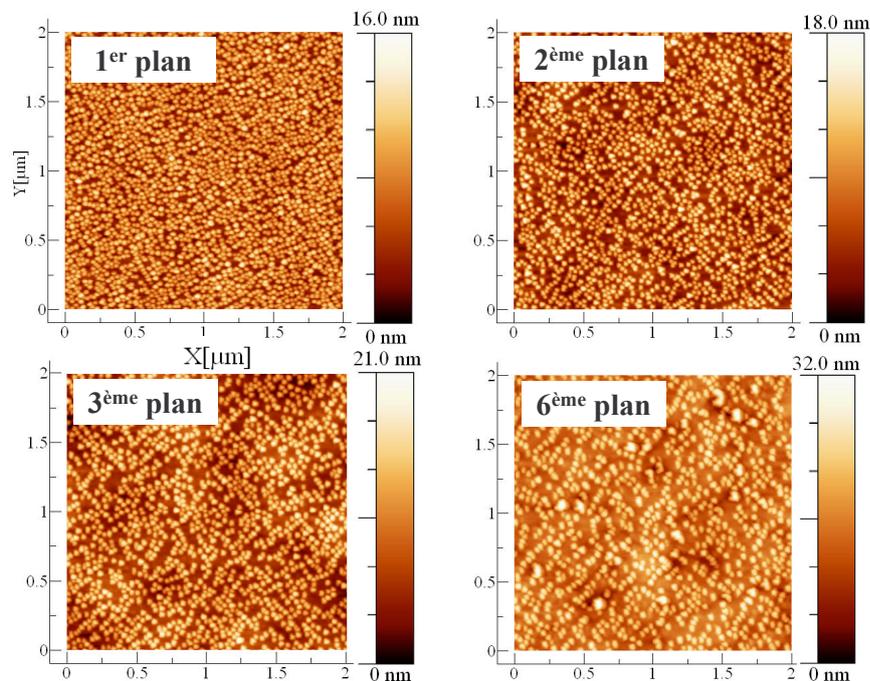


FIG. 5.10 – Images AFM de 2 x 2  $\mu$ m<sup>2</sup> pour le premier plan (a), le second (b), le troisième (c) et le sixième plan non recouvert (d).

en très faible densité ( $\approx 4 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$ ). Une légère ondulation de la surface de base est observable à partir de l'échantillon 1+1. Cette ondulation est plus marquée pour l'échantillon de 5+1 plans. Les grosses BQs sont visiblement placées sur des dépressions de la surface de base. Ces dépressions constituent probablement des sites de nucléation préférentielle.

Les principales caractéristiques des BQs, obtenus par le traitement statistique des images AFM, sont reportées sur la figure 5.11 en fonction du nombre de plans de BQs. Entre 1 et 6 plans, la densité des BQs décroît progressivement avec le nombre de plans tandis que la hauteur moyenne des BQs augmente. La densité diminue de 6,3 à 2,5  $10^{10} \text{cm}^{-2}$  et la hauteur augmente de 6,8 à 11,2 nm. Le diamètre augmente également (figure 5.11 (b)), passant de 37 nm pour un plan à 51 nm pour 5+1 plans. Le rapport de forme  $D/h$  diminue entre le premier et second plan puis reste quasiment constant ( $\approx 4,7$ ). La forme des BQs est donc modifiée par l'influence du champ de contrainte anisotrope dû au BQs enterrées entre le premier et second plan. L'augmentation des dimensions des BQs

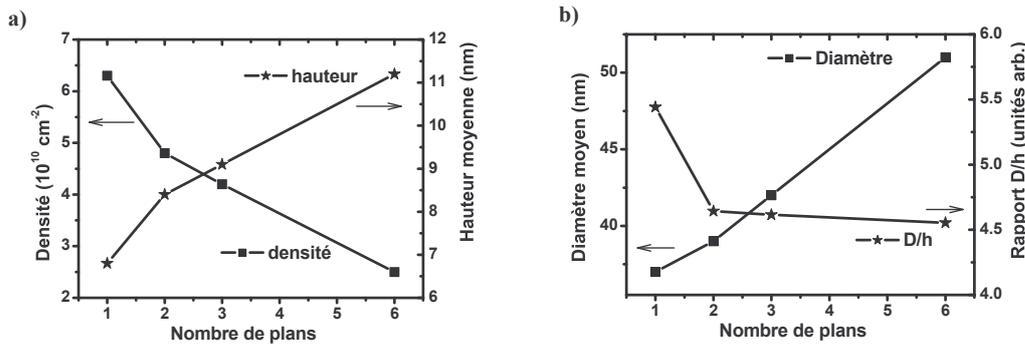


FIG. 5.11 – Evolution de la densité et de la hauteur moyenne en fonction du nombre de plans (a). Evolution du diamètre moyen et du rapport de forme moyen en fonction du nombre de plans.

constatée par AFM confirme l'hypothèse, évoquée pour interpréter les spectres de PL, de l'évolution des tailles de BQs au cours de l'empilement. La procédure DC permettant normalement de fixer la hauteur des BQs après leur formation, nous avons évalué l'effet de l'augmentation du diamètre constaté sur les images AFM au cours de l'empilement sur l'énergie d'émission des BQs. Pour cela, nous avons calculé l'énergie d'émission des BQs avec une hauteur fixée à 3 nm et un diamètre variable par une méthode  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  avec une bande d'énergie. La fonction enveloppe est résolue par différences finies [162]. Le calcul montre que l'augmentation du diamètre de 30 nm (diamètre moyen des BQs du premier plan) à 50 nm (diamètre mesuré sur le sixième plan) entraîne au maximum un décalage vers les basses énergies de 15 meV. Cette valeur est 2,5 fois plus faible que le décalage observé expérimentalement (37 meV). L'augmentation du diamètre ne suffit donc pas à

expliquer le décalage vers les basses énergies observé expérimentalement. L'observation détaillée des images AFM nous montre que la surface de base sur laquelle sont formées les BQs présente une ondulation. Cette ondulation pourrait être responsable d'une évolution des dimensions verticales des BQs au cours de l'empilement, malgré l'utilisation de la procédure DC. Nous avons donc étudié par AFM l'évolution de la surface de l'espaceur sans BQ au cours de l'empilement.

### Evolution de la surface de l'espaceur Q1,18 du dernier plan

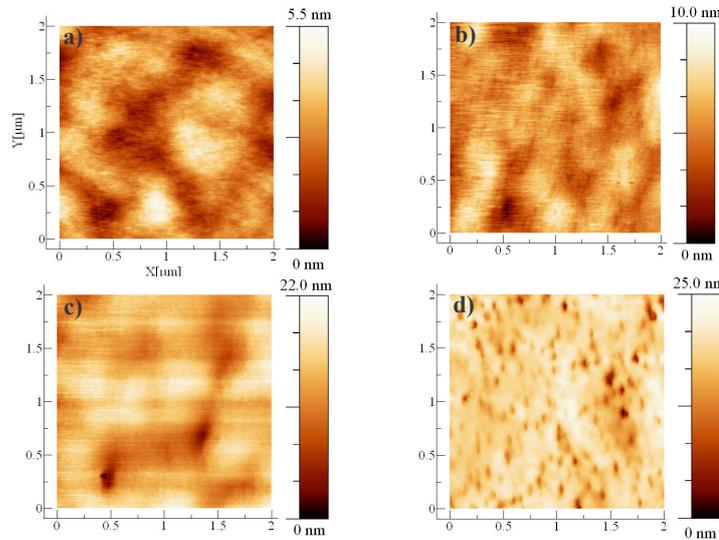


FIG. 5.12 – *Vue en coupe des surfaces à partir des images AFM de la surface de Q1,18 avant épitaxie du second plan (a), troisième plan (b), sixième plan (d) de BQs.*

Les échantillons ont été réalisés en laissant nue la surface de Q1,18 de l'espaceur avant formation du plan (N+1) de BQs. Les séquences de croissance pour ces échantillons sont reportées sur la figure 5.9 (b). La figure 5.12 présente les images AFM de la surface de l'espaceur au-dessus de 1, 2, 3 et 5 plans de BQs. Le contraste des images est adapté pour permettre la comparaison des morphologies. Les échelles de hauteurs sont donc différentes pour chaque image. On observe une évolution de la topographie de la surface au cours de l'empilement. Une ondulation de la surface du Q1,18 est en effet visible sur les images AFM. L'amplitude de l'ondulation augmente avec le nombre de plans empilés. Pour un nombre de plans important (deuxième et cinquième espaceur) on note la présence de fortes dépressions. L'évolution du profil de la surface avec un nombre croissant de plan de BQs enterrées est reportée sur la figure 5.13. La période des ondulations diminue progressivement de 1  $\mu\text{m}$  pour le premier espaceur, jusqu'à 150 nm pour le cinquième espaceur. Dans le même temps, l'amplitude de l'ondulation augmente de 1,5 nm à 20 nm.

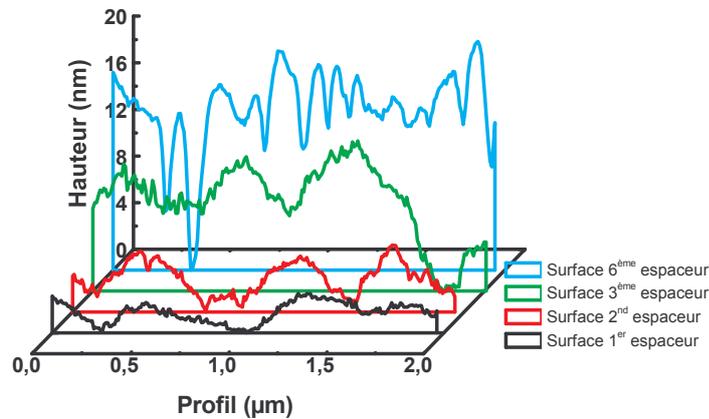


FIG. 5.13 – profil des images AFM des surfaces de l'espaceur en Q1,18.

On peut noter que cette dernière valeur correspond à l'épaisseur de l'espaceur entre deux plans de BQs.

Ces résultats démontrent que la croissance de l'espaceur Q1,18 est fortement perturbée par le champ de contrainte inhomogène induit par les BQs enterrées. Néanmoins, l'échelle de la période (au minimum 150 nm) est nettement plus élevée que les dimensions latérales des BQs ( $< 60$  nm). Ce phénomène ne permet donc pas d'expliquer le décalage en longueur d'onde de l'énergie d'émission des BQs. Cependant, le champ de contrainte inhomogène devrait également induire une modulation de la surface au-dessus des BQs, avec une période similaire à la taille latérale des BQs. Cette seconde modulation à l'échelle des BQs n'a pas pu être mise en évidence par les observations AFM en raison de l'ondulation importante de la surface à plus grande échelle. Par contre la modulation à courte échelle a été mise en évidence Xie et coll. [148] dans le système InAs/GaAs. Les auteurs ont utilisé des marqueurs d'AlGaAs pour permettre de visualiser par MET l'évolution du front de croissance au cours du recouvrement des BQs. La figure 5.14 présente l'évolution obtenue par les auteurs. On constate que les BQs enterrées entraînent la formation d'une dépression de la couche de recouvrement directement au-dessus de leur sommet. Cette déformation est toujours visible après la croissance de 20 nm d'espaceur. Ces dépressions de la surface au-dessus des BQs constituent des sites de nucléation préférentielle et peuvent permettre la formation de BQs de hauteurs importantes. Nous avons schématisé l'effet que peut avoir cette ondulation sur la position et la taille des BQs du plan supérieur. La figure 5.15 montre que les BQs se placent préférentiellement dans les creux de l'ondulation. Lors du recouvrement partiel par le premier cap suivi d'un AC, la hauteur des grosses BQs est

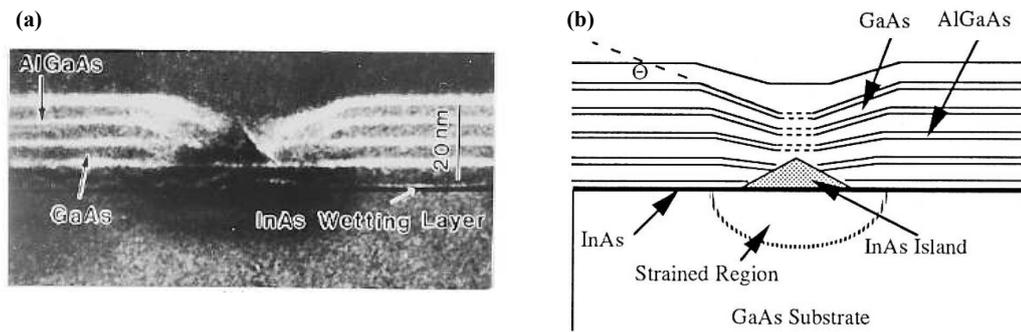


FIG. 5.14 – Image MET en champ sombre montrant la courbure des marqueurs d'AlGaAs lors du recouvrement de la BQ (a) et Schéma correspondant de l'évolution du front de croissance (b). D'après [148].

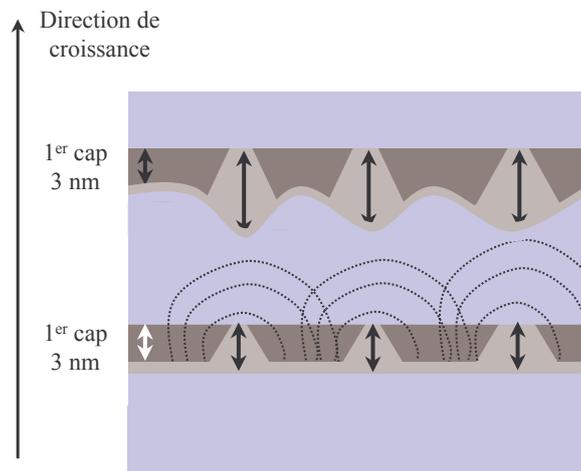


FIG. 5.15 – Schéma du mécanisme induisant une ondulation de la surface base et permettant de comprendre l'augmentation de la hauteur effective des BQs malgré l'utilisation de la procédure DC.

tronquée. Néanmoins la hauteur effective des BQs, qui détermine l'énergie d'émission, dépend de la profondeur de la dépression et non plus seulement de l'épaisseur du premier cap. Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi l'énergie d'émission se décale vers les plus faibles énergies au cours de l'empilement, malgré l'utilisation de la procédure DC Q1,18/Q1,18.

### Etude de l'empilement DC Q1,18/Q1,18 par MET

Afin de compléter les résultats de PL et d'AFM, des observations par MET ont été réalisées sur un empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18. L'échantillon étudié est une structure laser avec une zone active constituée par 6 plans de BQs réalisées par la procédure DC Q1,18/Q1,18. L'épaisseur du premier cap est fixée à 2,5 nm et l'espaceur à 20 nm. La zone active est épitaxiée en suivant les séquences de croissance présentées sur la figure 5.9. Les observations par MET ont été réalisées par A. Ponchet du CEMES de Toulouse. La figure 5.16 présente la vue d'ensemble et une vue en détail des premiers plans de la zone active du laser. Globalement, l'empilement est stable pour les 6 plans, avec conservation de la planéité de la surface des espaceurs. Il y a une bonne corrélation verticale des BQs, dont la forme est celle d'une pyramide tronquée. Aucun défaut étendu n'est observé. Les BQs du premier plan ont des dimensions latérales plus faibles (20 à 25 nm) que les BQs des plans suivants. Les dimensions latérales des BQs pour les 5 plans suivants sont de 25 à 35 nm. La distance mesurée entre les plans de BQs est de 21 nm, proche de la valeur nominale (20 nm). La hauteur des BQs est comprise entre 2 et 3 nm, ce qui correspond à la valeur de l'épaisseur nominale du premier cap (2,5 nm).

Ponctuellement, on peut observer un défaut de planéité, au niveau du cinquième espaceur (partie entourée sur la figure 5.16 (a)). La BQ formée sur la dépression de la couche de Q1,18 du sixième plan a des dimensions latérale et verticale plus importantes que les autres BQs, ce qui tend à confirmer l'existence d'une ondulation de la surface à l'échelle des dimensions des BQs.

L'ensemble de ces observations est en accord avec les résultats obtenus par AFM et PL. Néanmoins, on ne constate pas d'ondulation à grande échelle, comme observé par AFM. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les surfaces de Q1,18 recouvertes ne subissent pas un long AC sous As<sub>2</sub>, ce qui limite la cinétique de relaxation.

En conclusion, nous avons étudié dans cette partie les propriétés optiques et structurales de l'empilement par la procédure DC Q1,18/Q1,18. Cette procédure permet d'empiler 6 plans sans création de défauts importants (induisant des recombinaisons non radiatives). L'épaisseur de l'espaceur permet une bonne organisation verticale des BQs. L'AFM et le MET ont permis de comprendre l'origine du décalage de l'émission de PL vers les faibles énergies. Celui-ci est dû à l'augmentation des dimensions latérales mais surtout verticales des BQs au cours de l'empilement. Cette augmentation des dimensions est liée à l'influence des champs de contrainte inhomogènes créés par les BQs enterrées et à la dégradation de la planéité de la surface de l'espaceur.

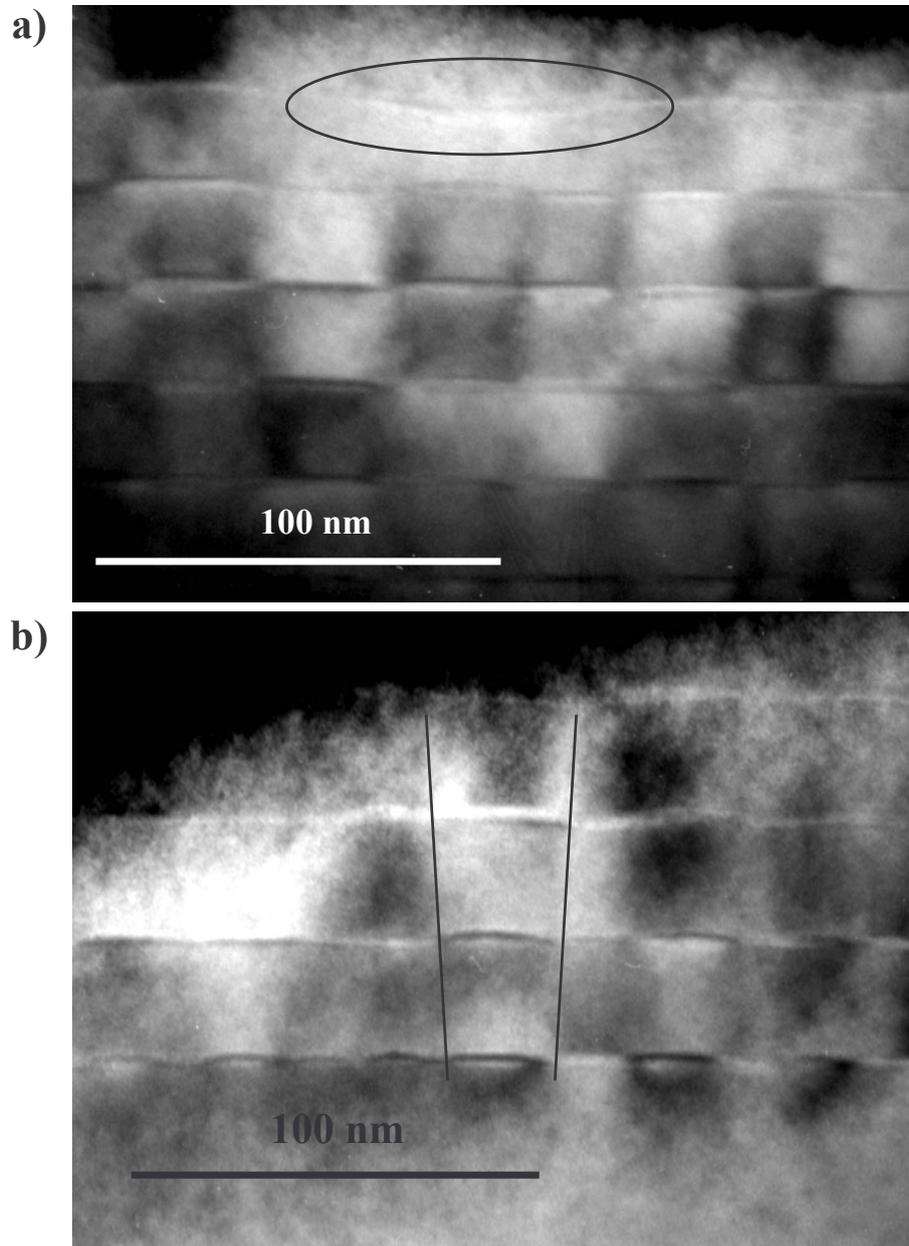


FIG. 5.16 – Micrographie par MET en champ sombre d'un empilement de 6 plans de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 20 nm. L'épaisseur du premier cap est de 2,5 nm. Vue d'ensemble des 6 plans de BQs (a), et vue du détail des premiers plans (b). Les traits verticaux sont un guide pour suivre l'ordre vertical des BQs, le cercle montre une zone où la planéité de la surface est dégradée.

L'augmentation des dimensions des BQs au cours de l'empilement est néfaste pour le contrôle de la longueur d'onde d'émission à  $1,55 \mu\text{m}$ . Pour pallier ce problème, on peut envisager plusieurs solutions. Tout d'abord, une réduction de l'épaisseur du premier cap pour tous les plans, ou graduellement au cours de l'empilement, permettrait de décaler l'émission de la structure vers une plus haute énergie. Une autre méthode consiste à augmenter l'épaisseur de l'espaceur afin de diminuer l'influence du champ de contrainte des BQs et obtenir un meilleur lissage de la surface. Cette méthode permettrait de réduire le décalage de l'énergie d'émission en limitant l'augmentation des dimensions des BQs de plan à plan. Par contre ces deux méthodes ne permettent pas de diminuer la dispersion des dimensions de l'ensemble des BQs. Or pour l'application laser, la largeur à mi-hauteur du pic de PL doit être la plus faible possible.

## 5.5 Etude de l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 à faible flux d'As<sub>2</sub>

Dans le chapitre 3, nous avons montré que la diminution du flux d'As<sub>2</sub> conduit à une augmentation de la densité ainsi qu'à une diminution des dimensions et de la dispersion en taille des BQs. Il paraît donc intéressant d'étudier l'évolution lors de l'empilement des BQs optimisées.

Pour les caractérisations par AFM, la structure (N+1) est utilisée (N plans enterrés et dernier plan non recouvert). La figure 5.17 présente les séquences de croissance des empilements de (N+1) plans de BQs d'InAs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur d'épaisseur 20 nm et un faible flux d'As<sub>2</sub> (0,3 SCCM).

Une seule voie d'AsH<sub>3</sub> (voie 2) est ici utilisée pour la croissance du Q1,18 et des BQs. Le débit d'AsH<sub>3</sub> en voie 2 est de 0,42 pour la croissance du Q1,18 et de 0,3 SCCM pour la croissance des BQs. Les deux débits sont différenciés sur le schéma par deux teintes de traits. Les ACs sous flux d'élément(s) V sont choisis pour permettre de limiter les transitoires de flux. Les échantillons réalisés spécifiquement pour les caractérisations par PL comprennent uniquement des plans de BQs enterrées. La structure des échantillons est terminée par une couche d'InP pour limiter les recombinaisons non radiatives de surface.

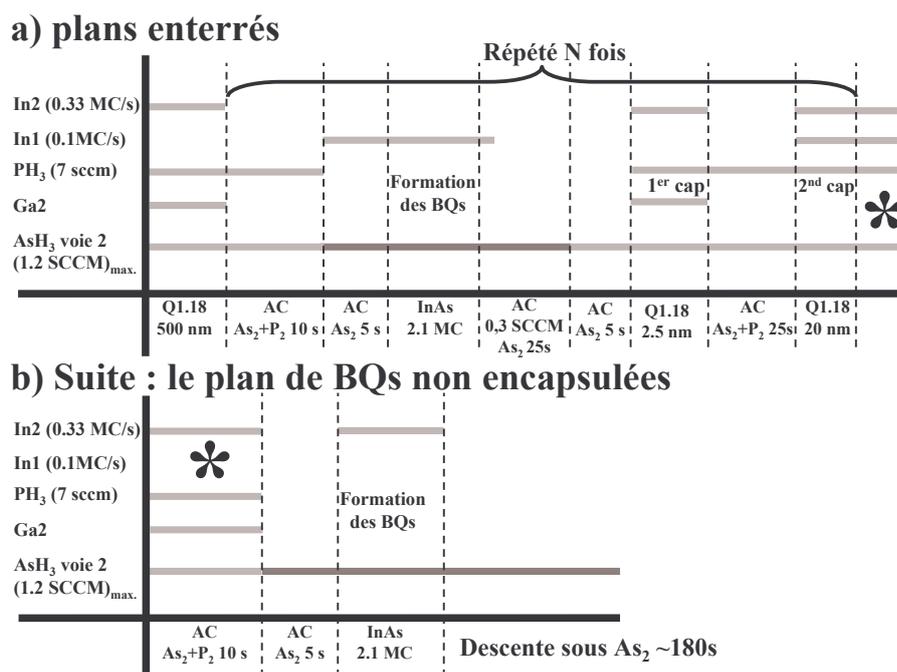


FIG. 5.17 – Séquences de croissance des empilements de BQs d'InAs avec un débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM et un espaceur de 20 nm. Ces structures (N+1) se composent de N plans enterrés et d'un plan non recouvert.

### 5.5.1 Etude du dernier plan non recouvert

La figure 5.18 présente les images AFM des derniers plans non encapsulés pour un empilement de 0+1, 2+1, 5+1, 8+1 et 11+1 plans de BQs DC Q1,18 à faible flux d'As<sub>2</sub>. Tout d'abord, on constate qu'il est possible d'empiler au moins 12 plans de BQs sans détérioration majeure de la planéité de la couche d'espaceur Q1,18, contrairement aux BQs réalisées avec le flux d'As<sub>2</sub> « standard » de 5 SCCM. La densité des BQs diminue quand le nombre de plans augmente, mais reste élevée ( $> 3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ). Les dimensions des BQs augmentent au cours de l'empilement, néanmoins, il n'y a pas formation de BQs relaxées plastiquement et la surface de l'espaceur en Q1,18 semble exempte de défauts. On peut distinguer aisément sur les images AFM une organisation des BQs qui s'améliore progressivement à partir du troisième plan jusqu'à devenir excellente à partir de 6 plans de BQs. Ces résultats seront discutés ultérieurement dans ce chapitre.

Le traitement statistique des images AFM nous permet de quantifier les évolutions de la densité et des dimensions des BQs au cours de l'empilement. La figure 5.19 résume l'ensemble des résultats du traitement des images, en fonction du nombre de plans empilés. On observe une diminution de la densité des BQs au cours de l'empilement (figure 5.19

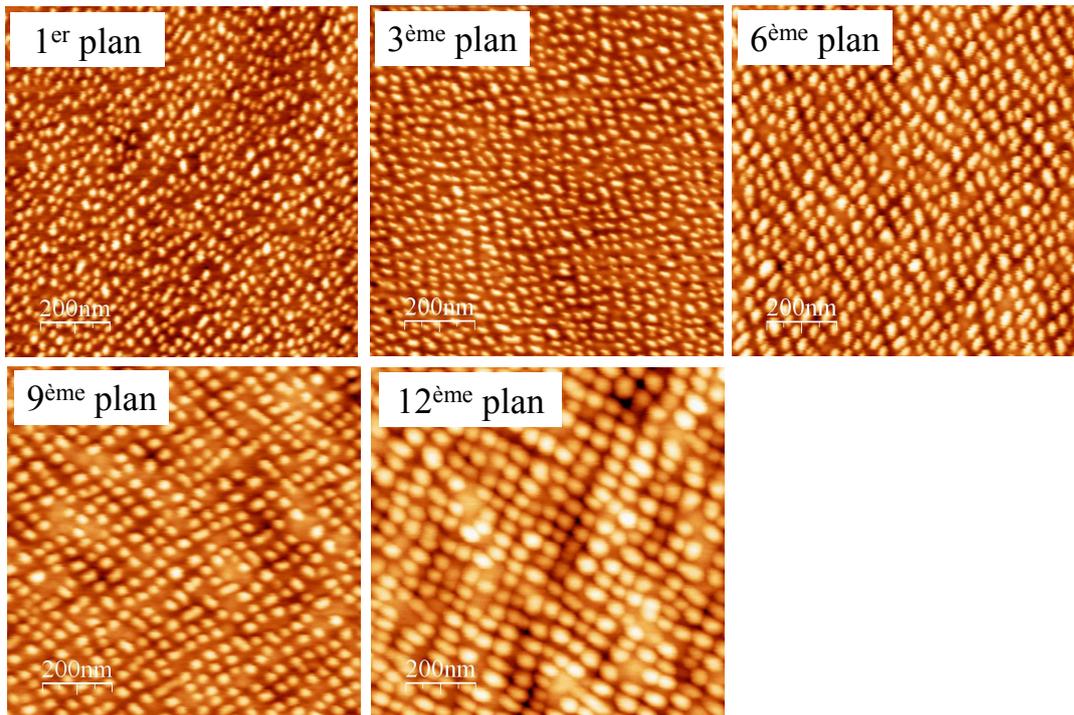


FIG. 5.18 – Images AFM des derniers plans d'un empilement de  $0+1$ ,  $2+1$ ,  $5+1$ ,  $8+1$  et  $11+1$  plans de BQs d'InAs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 20 nm à faible flux d'arsenic.

(a)). Elle passe de  $9,2$  à  $3,6 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  entre le premier et le douzième plan de BQs. Le rapport entre la densité des BQs du sixième plan et du premier plan est de  $1,5$  à faible flux et d'As<sub>2</sub>, contre  $2,5$  à fort flux d'As<sub>2</sub>. La densité diminue moins vite en fonction du nombre de plans à faible flux d'As<sub>2</sub>. Ceci constitue une amélioration importante par rapport à la croissance des BQs à débit d'AsH<sub>3</sub> élevé. D'autre part, on voit sur la figure 5.19 (b) que le diamètre moyen reste quasiment constant pour les 3 premiers plans de BQs. A partir de 6 plans de BQs, il augmente progressivement avec le nombre de plans. La hauteur moyenne augmente progressivement dès les premiers plans, puis diminue légèrement à partir du sixième plan de BQs (figure 5.19 (c)). La stabilité du diamètre sur les premiers plans est importante pour les propriétés optiques, car elle permet de penser que les BQs des trois premiers plans sont équivalentes et émettront alors à la même longueur d'onde. L'augmentation de la hauteur pour ces premiers plans ne devrait pas avoir d'impact majeur sur les propriétés optiques, grâce à l'utilisation de la procédure DC qui fixe la hauteur des BQs lors de leur recouvrement. Le diamètre augmente entre le sixième et douzième plan, ce qui peut conduire à une diminution du confinement électronique et

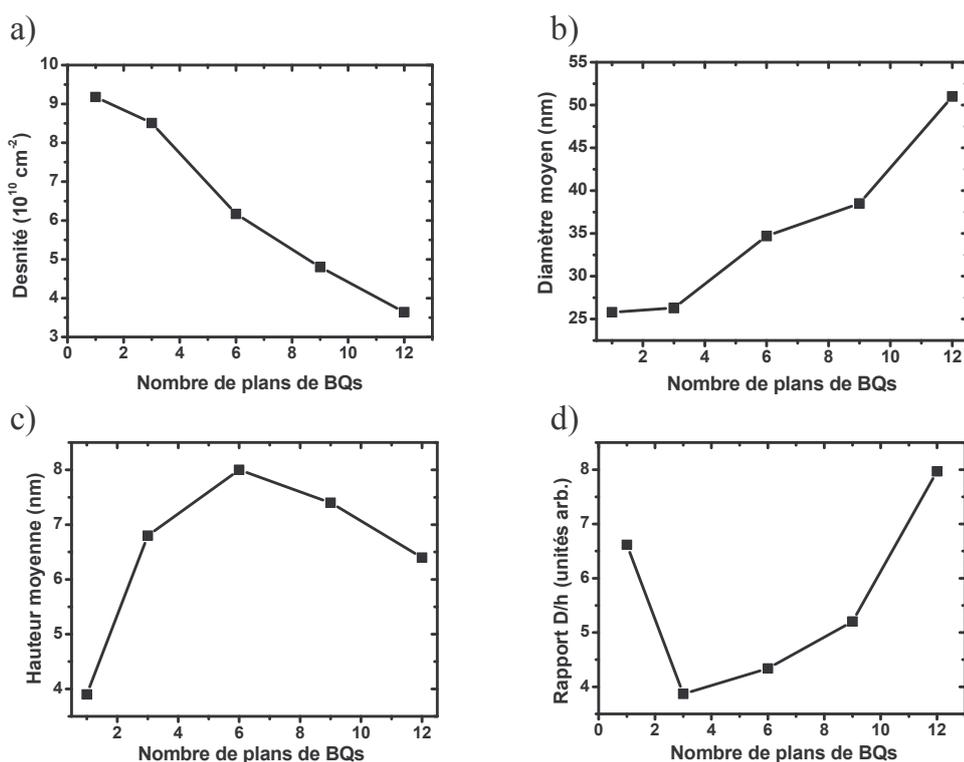


FIG. 5.19 – Evolution de la densité de BQs (a), du diamètre moyen (b), de la hauteur (c) et du rapport Diamètre moyen /hauteur moyenne (D/h) (d) avec le nombre de plans empilés.

donc à un décalage de l'émission vers les faibles énergies. Néanmoins, il faut rappeler que dans le cas de nos BQs, l'effet du diamètre sur la séparation des niveaux d'énergie fondamentaux est au second ordre par rapport à la hauteur.

L'ensemble des résultats obtenus par AFM montre une très nette amélioration des propriétés structurales de l'empilement DC Q1,18/Q1,18 de BQs formées à faible flux d'As<sub>2</sub> aussi bien par rapport à l'empilement DC Q1,18/Q1,18 que DC InP/InP à fort flux d'As<sub>2</sub>. L'amélioration de la stabilité de l'empilement, de la densité de BQs et de la dispersion des dimensions peut s'interpréter en considérant les caractéristiques du premier plan de BQs. Nous avons vu au chapitre 3 que la densité des BQs ainsi que la dispersion des dimensions sont bien meilleures à faible flux d'As<sub>2</sub> qu'à fort flux d'As<sub>2</sub>. Cet ensemble de BQs plus uniformes et de dimensions réduites va générer un champ de contrainte dans l'espaceur de Q1,18 lui-même plus uniforme. Ainsi, la modulation du champ de contrainte à la surface de l'espaceur sera plus régulière, ce qui permet une nucléation plus homogène des BQs. Cet effet, couplé à l'organisation verticale des BQs entre chaque plan conduit à une faible dispersion des dimensions des BQs et à leur organisation spatiale dans le plan lors de l'empilement.

### 5.5.2 Propriétés optiques des empilements de BQs DC Q1,18/Q1,18 à faible flux d'As<sub>2</sub>

L'évolution des propriétés optiques de l'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un faible flux d'As<sub>2</sub> a été étudiée par PL à température ambiante. L'épaisseur de l'espaceur est fixée à 20 nm, le premier cap à 2,5 nm et le débit d'AsH<sub>3</sub> à 0,3 SCCM. La figure 5.20 présente les spectres de PL des échantillons (a) ainsi que l'évolution de l'énergie d'émission, de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (b) et de l'intensité intégrée pour un empilement de 1, 2, 3 et 6 plans de BQs. Les résultats de ces mesures de PL sont comparés à ceux obtenus pour la même procédure de croissance DC Q1,18/Q1,18 à fort flux d'As<sub>2</sub>, étudiée dans une partie précédente de ce chapitre (figure 5.8). On observe une relative stabilité de l'énergie

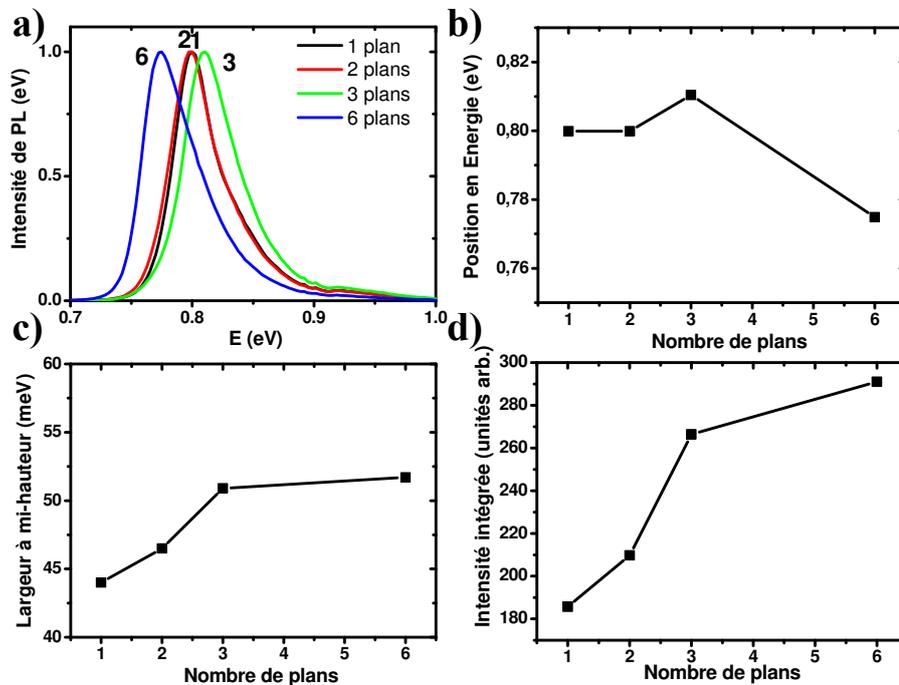


FIG. 5.20 – Spectres de PL à température ambiante pour des empilements de BQs d'InAs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 20 nm, et un premier cap de 2,5 nm, et un débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM (a). Evolution de l'énergie d'émission (b), de la largeur à mi-hauteur (c) et de l'intensité intégrée (d) en fonction du nombre de plans.

d'émission entre 1 et 3 plans de BQs. L'énergie d'émission de la structure à 3 plans de BQs est décalé de 10 meV vers les hautes énergies, mais cet écart est attribué à une variation de la température de croissance pour cet échantillon. Le pic de PL associé aux 6 plans de BQs est décalé vers les basses énergies. Le décalage par rapport à la structure à 1 plan de BQs est de 25 meV. Il est associé à une augmentation des dimensions des BQs. Ce décalage est plus faible que dans le cas d'un empilement DC Q1,18/Q1,18 avec un fort

flux d'As<sub>2</sub> (37 meV). La largeur à mi-hauteur augmente légèrement entre 1 et 3 plans puis se stabilise. L'augmentation est plus faible (7 meV) en comparaison de l'empilement à fort flux d'As<sub>2</sub> (17 meV). D'autre part, on peut noter que malgré l'augmentation, la largeur à mi-hauteur des structures à faible flux d'As<sub>2</sub> reste toujours inférieure à celle des structures à fort flux d'As<sub>2</sub>. Ainsi pour 6 plans de BQs, la largeur à mi-hauteur est de 52 meV pour 0,3 SCCM et de 76 meV pour 5 SCCM d'AsH<sub>3</sub>. Enfin, l'intensité intégrée augmente avec le nombre de plans de BQs entre 1 et 6 plans. Le rapport entre l'intensité intégrée de la structure à 6 plans de BQs par rapport à celle à 1 plan de BQs est de 1,6. Ce comportement témoigne de la bonne qualité structurale de l'empilement à faible flux d'As<sub>2</sub> et du faible nombre de défauts conduisant à des recombinaisons non radiatives. Cette augmentation de l'intensité intégrée n'est pas observée pour l'empilement à fort flux d'As<sub>2</sub>, où l'intensité intégrée reste stable entre 1 et 6 plans de BQs.

En résumé, les propriétés optiques des empilements DC Q1,18/Q1,18 à faible flux débit d'AsH<sub>3</sub> (0,3 SCCM) sont meilleures à plusieurs points de vue, en comparaison avec l'empilement à débit d'AsH<sub>3</sub> « standard » (5 SCCM) :

1. Le décalage vers les basses énergies intervient plus tard (sixième plan), et est moins prononcé.
2. La largeur à mi-hauteur reste proche de 50 meV et son augmentation au cours de l'empilement est deux fois plus faible que pour l'empilement à fort flux d'As<sub>2</sub>.
3. L'intensité intégrée est multipliée par un facteur 1,6 alors qu'elle n'augmente pas pour l'empilement à fort flux d'As<sub>2</sub>.

Ces résultats sont très probablement dus à l'amélioration des propriétés structurales des empilements de BQs, telle qu'a pu le montrer l'étude par AFM dans la partie précédente de ce chapitre. Néanmoins, la procédure DC Q1,18/Q1,18 à faible flux n'a pas totalement supprimé le décalage vers les basses énergies de l'émission de PL entre 1 et 6 plans de BQs. Nous avons donc réalisé un empilement suivant la même procédure, mais avec un espaceur dont l'épaisseur a été doublée par rapport à cette première série d'échantillons. Les mesures de PL ont été réalisées sur des échantillons (N+1), car leurs propriétés optiques étaient très correctes, malgré la présence d'un plan de BQs non recouvertes et l'absence de barrière d'InP à la surface. Les spectres de luminescence sont présentés sur la figure 5.21 pour les empilements de 2+1 et 5+1 plans de BQs. On constate dans ce cas que l'énergie d'émission reste stable autour de 1,55  $\mu\text{m}$ . La largeur à mi-hauteur augmente légèrement entre les deux structures (7 meV) et l'intensité intégrée est multipliée par 2,5 pour l'empilement de 5+1 plans par rapport à 2+1 plans.

L'amélioration apportée par une augmentation de l'épaisseur de l'espaceur concerne deux points : premièrement, une stabilité de l'énergie d'émission, deuxièmement une aug-

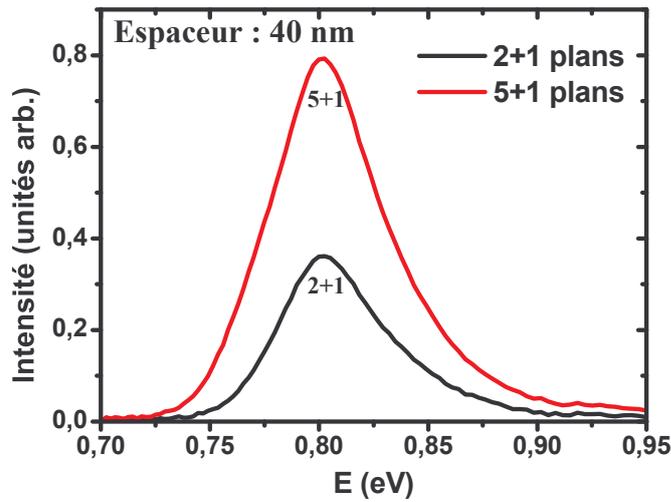


FIG. 5.21 – Spectres de PL à température ambiante pour des empilements  $(N+1)$  de BQs d'InAs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 40 nm, et un premier cap de 2,5 nm, et un débit d'AsH<sub>3</sub> de 0,3 SCCM (a).

mentation de l'intensité intégrée plus forte entre 2 et 5 plans de BQs. Ces effets peuvent s'expliquer par une diminution de l'influence du champ de contrainte, grâce à l'utilisation d'un espaceur plus épais.

### Organisation des BQs à deux dimensions

Nous avons réalisé le traitement par transformée de Fourier (2D FFT) et par auto-corrélation des images AFM de la figure 5.18. Les deux types d'images ainsi obtenues sont représentées sur la figure 5.22 en fonction du nombre de plans. Ces deux traitements mettent en évidence l'évolution de l'organisation latérale en fonction du nombre de plans de BQs. Pour un plan, le spectre obtenu par 2D-FFT présente une tache diffuse qui montre que l'organisation est peu marquée. L'allongement de la tache suivant la direction [1-10] traduit une anisotropie de la forme des BQs avec un allongement dans la direction [33-2]. Ce résultat est cohérent avec la forme des BQs d'InAs/InP (113)B déterminée par D. Lacombe et coll. [163], [164] par des études MET en haute résolution. Sur l'image de l'autocorrélation nous pouvons distinguer la présence de 4 satellites de part et d'autre du pic central qui révèlent un début d'organisation à courte distance. A partir du troisième plan de BQs, l'organisation devient marquée. Quatre lobes de surintensité sont alors visibles sur l'image de 2D-FFT et une modulation du contraste de l'image d'autocorrélation suggère que l'organisation des BQs existe à plus longue distance. Pour un nombre croissant

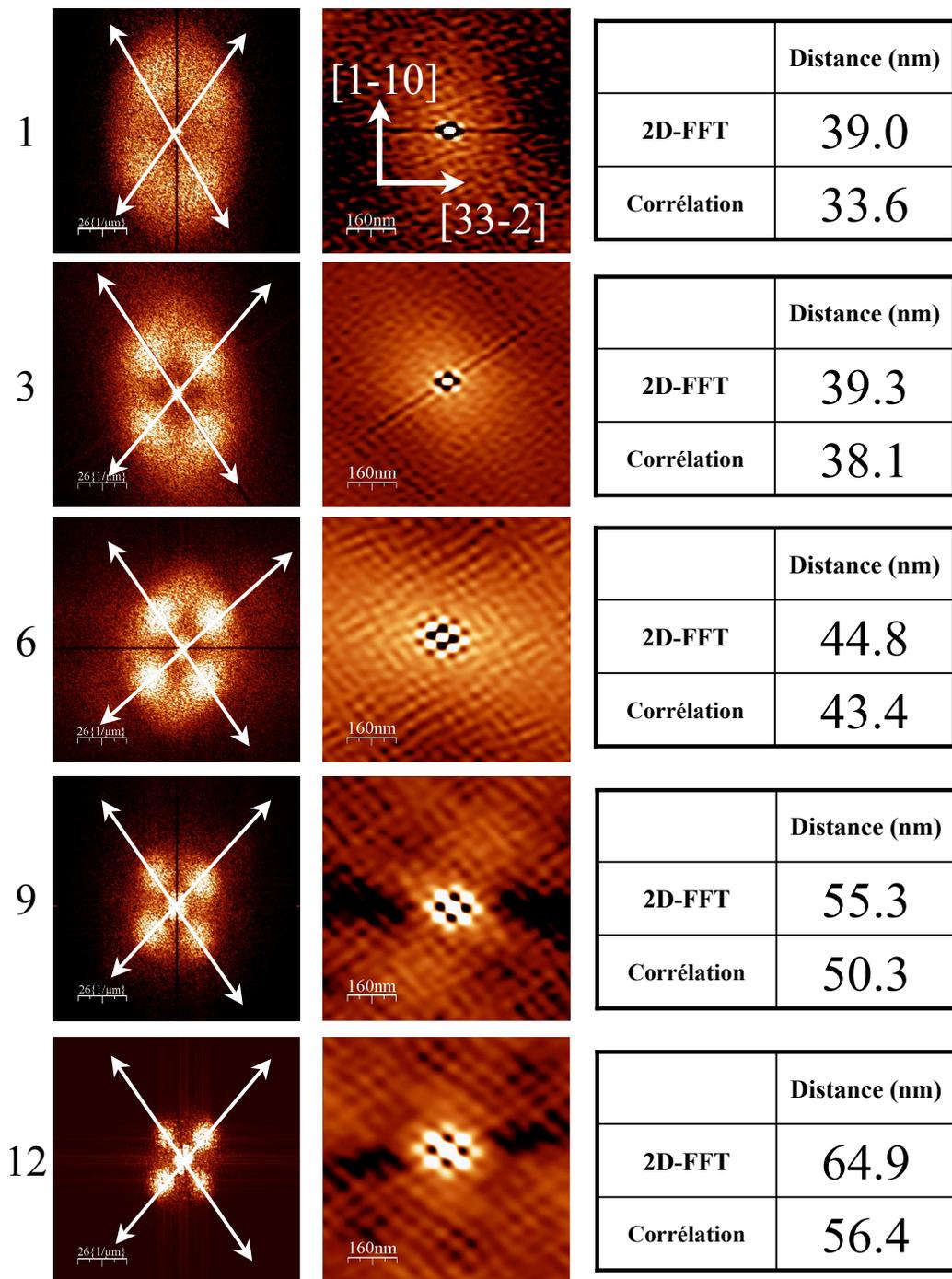


FIG. 5.22 – Images de 2D-FFT, d'autocorrélation et mesures des distances entre lobes, selon les directions indiquées sur les images, à partir d'images AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  et en fonction du nombre de plans.

de plans on constate sur l'image de 2D FFT une structuration de plus en plus marquée des lobes qui démontre une amélioration de l'organisation. Les lobes de surintensité sont placés suivant deux axes qui correspondent aux directions suivant lesquelles les BQs s'organisent. On retrouve sur l'image d'autocorrélation une organisation des pics satellites suivant ces deux directions. Elles forment un angle de  $84^\circ$  entre elles. Les deux directions perpendiculaires [1-10] et [33-2] sont les bissectrices des angles formés par ces droites. Les deux directions d'organisation font un angle de  $42^\circ$  et  $48^\circ$  respectivement avec les directions [1-1 0] et [33-2]. Pour 6 plans de BQs empilés, l'ordre en surface devient excellent. L'organisation à longue distance se traduit sur l'image d'autocorrélation par une ondulation périodique sur toute la dimension de l'image. A partir de 9 plans, le contraste des images de 2D-FFT et d'autocorrélation diminue et une ondulation de grande période apparaît sur l'image d'autocorrélation. Cette modulation supplémentaire correspond à une ondulation de la surface de Q1,18 sous les BQs. Elle est probablement à l'origine de la dégradation du contraste constaté pour 9 et 12 plans de BQs, indépendamment de leur degré d'organisation.

Cette organisation suivant ces directions a déjà été observée pour un plan de BQs InAsP formées par simple échange As/P sur InP(113)B [139]. Les directions d'organisation correspondent, comme nous l'avons vu au chapitre 3, à la projection des directions [100] et [010] dans le plan (113). Ce sont les directions de déformation facile pour une structure cristalline zinc blende. Ces directions peuvent être reliées à l'anisotropie du module de Young comme le montre la figure 3.20 du chapitre 3. Le minimum du module de Young apparaît suivant des directions faisant un angle de  $48^\circ$  par rapport à [33-1] et  $42^\circ$  par rapport à [1-10]. Cette faible valeur du module de Young entraîne aux alentours d'une BQ déjà formée une relaxation plus importante vers le paramètre de maille d'InAs qui favorise la formation de BQs voisines suivant ces deux directions.

A partir des images de 2D FFT et d'autocorrélation, il est possible de déterminer la distance entre les lobes afin de remonter à la distance moyenne entre les BQs selon les deux directions d'organisation. Les distances mesurées suivant les deux directions sont très proches. Les résultats sont présentés à droite sur la figure 5.22 sous forme de tableaux. Bien que les distances mesurées soient plus précises sur les images d'autocorrélation, nous avons quand même fait figurer le résultat des mesures sur les images de 2D-FFT pour vérification. On peut remarquer une augmentation de la distance moyenne entre BQs avec le nombre de plans. La distance moyenne inter-BQ ainsi déterminée passe de 33,6 nm pour le premier plan à 56,4 nm pour 12 plans de BQs. Nous avons vu d'autre part que cette augmentation de la distance s'accompagne d'une augmentation des dimensions des BQs.

Afin d'obtenir des informations plus quantitatives à partir des images d'autocorrélation, des vues en profil de ces images selon une des directions d'organisation sont présentées sur la figure 5.23 pour 1, 6 et 12 plans de BQs.

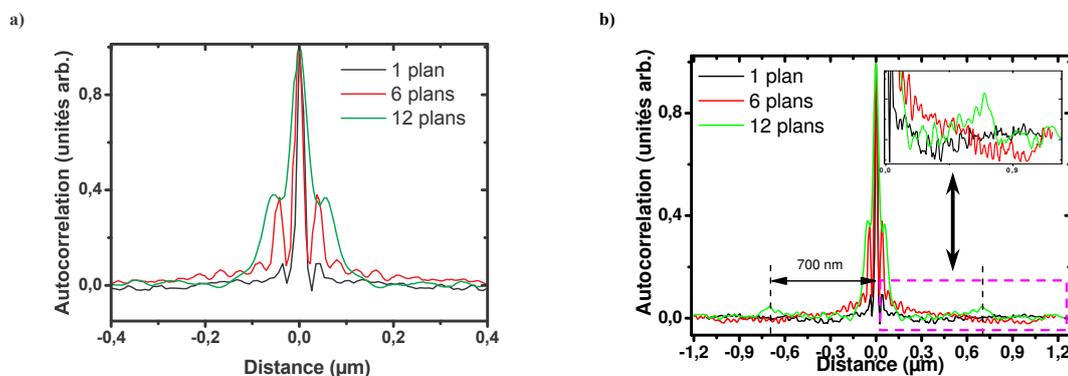


FIG. 5.23 – Vues de profil des images d'autocorrélation à partir des images présentées sur la figure 5.22 pour 1, 6 et 12 plans. Les courbes sont normalisées par rapport à la valeur au pic pour les 3 images. L'image (a) montre une vue centrée autour du pic central tandis que l'image (b) montre une vue de l'ensemble de l'image d'autocorrélation.

Sur la figure 5.23 (a), centrée autour du pic central, on observe la présence des premiers satellites pour l'ensemble de l'empilement (1, 6, 12). Les intensités relatives et leurs largeurs augmentent avec le nombre de plans. Ces évolutions sont attribuées respectivement à une amélioration de l'organisation dans le plan et à une augmentation des dimensions des BQs. Le déplacement du maximum des 2 satellites principaux par rapport au pic central traduit une augmentation de la distance moyenne entre plus proches voisins avec le nombre de plans. D'autre part, on peut remarquer la présence d'une ondulation périodique très nette pour 6 plans de BQs. Ceci confirme l'observation de la figure précédente (5.18) : l'organisation semble plus marquée pour 6 plans que pour 1 plan avec un ordre à longue distance. L'ondulation est aussi présente pour 12 plans de BQs, mais elle apparaît moins nette. L'image 5.23 (b) montre la présence d'une seconde ondulation pour 12 plans de BQs. La période, indiquée sur la figure, est d'environ 700 nm. Il s'agit de l'ondulation de la surface sur laquelle sont formées les BQs. Nous avons déjà observé une telle ondulation dans ce chapitre pour un empilement DC Q1,18/Q1,18 à fort flux d'As<sub>2</sub>. Cette ondulation peut être attribuée à une relaxation élastique du quaternaire Q1,18 de l'espaceur qui est contraint en tension en raison de la déformation de la maille générée par les BQs enterrées. Cette relaxation 3D peut être favorisée par le grossissement des BQs qui se traduit par une déformation plus importante et une augmentation de l'énergie élastique emmagasinée au niveau de l'espaceur. L'ondulation de la surface peut être présente pour les surfaces à

3 et 6 plans avec une faible amplitude qui ne permet pas de faire ressortir un contraste suffisant sur l'image d'autocorrélation. On peut alors interpréter la baisse du contraste des images d'autocorrélation à partir de 9 plans de BQs non pas par une dégradation de l'organisation dans le plan, mais plutôt par la co-existence de deux périodicités différentes sur les images d'autocorrélation.

Nous avons effectué le même traitement sur des empilements de 1, 3 et 6 plans de BQs DC Q1,18/Q1,18 à faible flux d'As<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur de l'espaceur. La figure 5.24 présente le bilan de l'évolution de la distance moyenne entre BQs suivant les directions d'organisation en fonction du nombre de plans pour des épaisseurs d'espaceur de 10, 20 et 40 nm. On observe une augmentation de la distance entre les BQs quelle que soit

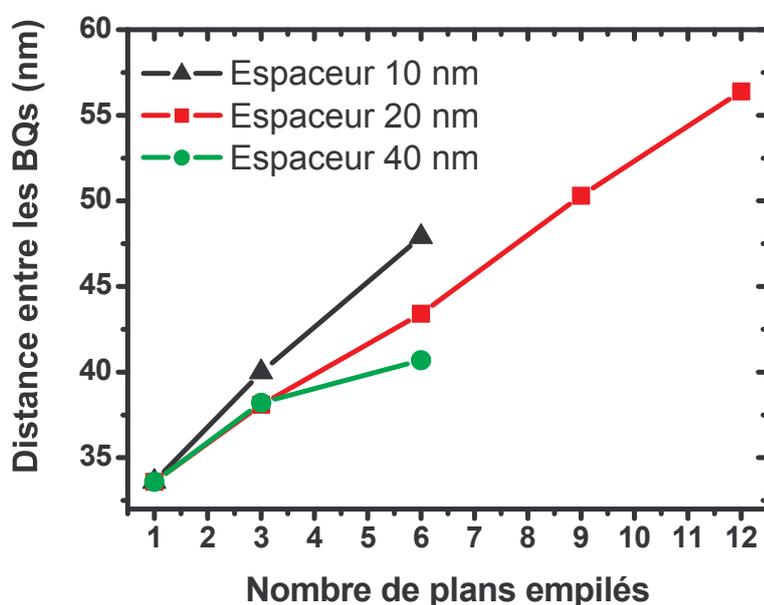


FIG. 5.24 – Distance moyenne entre les BQs en fonction du nombre de plans de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 10, 20 et 40 nm et un faible flux d'As<sub>2</sub>.

l'épaisseur de l'espaceur. L'augmentation est plus rapide pour des espaceurs d'épaisseur plus faible.

Ces premiers résultats laissent à penser que cette évolution est liée à l'évolution du champ de contrainte généré par les BQs dont les dimensions augmentent différemment pour les trois espaceurs étudiés. En effet, l'augmentation des dimensions des BQs au cours de l'empilement entraîne l'augmentation du champ de contrainte généré à chaque plan empilé. Ceci peut expliquer une séparation latérale de plus en plus importante des positions des minima du potentiel chimique, et donc, des sites de nucléation préférentiels

à la surface des espaceurs. D'autre part, ce mécanisme est compatible avec les variations des distances observées en fonction de l'épaisseur de l'espaceur. L'influence du champ de contrainte à la surface du plan suivant est d'autant plus forte que l'épaisseur de l'espaceur est faible. Enfin, les dimensions des BQs augmentent aussi plus vite pour les faibles valeurs d'espaceur. Ces premiers résultats obtenus au laboratoire ne mettent pas en évidence une autolimitation des dimensions des BQs et de la distance moyenne entre celles-ci, comme cela a été observé pour les empilements de plans de BQs [165] ou InAs/GaAs [166]. Ceci peut s'expliquer par le faible nombre de plans empilés dans notre cas.

Enfin, nous présentons sur la figure 5.25 la meilleure organisation dans le plan obtenue au cours de ce travail. Ce résultat a été obtenu pour une structure de 5+1 plans de

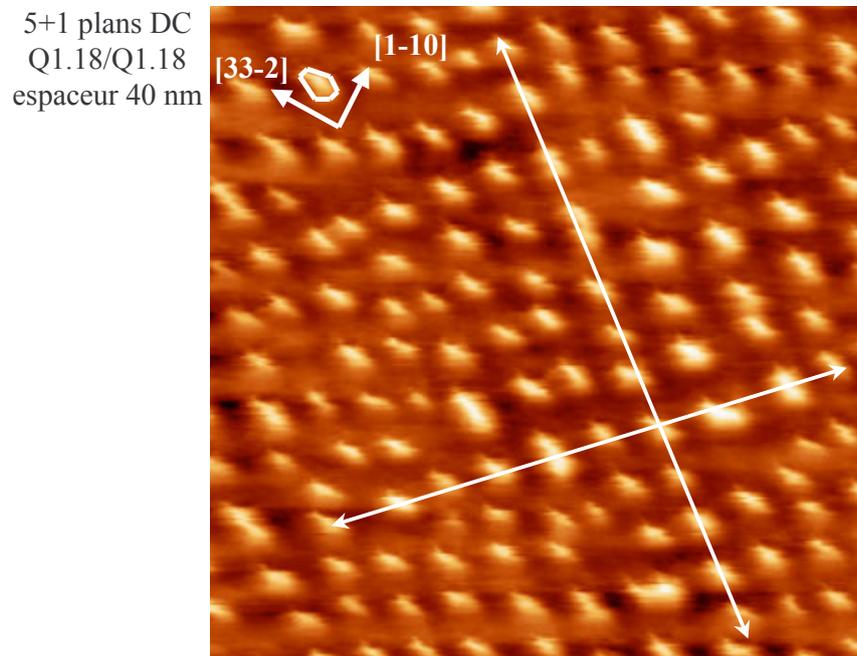


FIG. 5.25 – Image AFM de  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$  d'un empilement de 5+1 plans de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 40 nm et un faible flux d'As<sub>2</sub>.

BQs DC Q1,18/Q1,18 à faible flux d'As<sub>2</sub> avec un espaceur d'épaisseur 40 nm. Pour cet échantillon, la densité de BQs atteint  $6,5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ , le diamètre est faible (25,4 nm). La distance moyenne entre les BQs est évaluée à 41 nm. L'image d'autocorrélation correspondante ainsi que le profil selon une des directions d'organisation sont reportés sur la figure 5.26. On constate que l'ensemble de la surface de  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$  est structuré avec une organisation régulière sous la forme d'un réseau quasiment carré. La forme des pics satellites sur l'image d'autocorrélation reflète ici la forme allongée des BQs dans la direction [33-2]. Ce résultat montre que l'augmentation de l'espaceur à 40 nm induit une meilleure

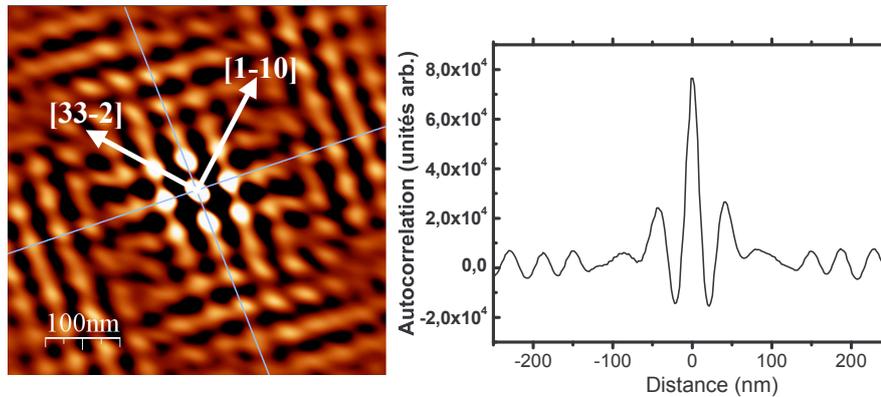


FIG. 5.26 – Image d'autocorrélation de  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$  d'un empilement de 5+1 plans de BQs DC Q1,18/Q1,18 avec un espaceur de 40 nm et un faible flux d'As<sub>2</sub> et profil selon une des directions d'organisation spatiale.

organisation spatiale. Cela peut paraître surprenant en comparaison du système GaAs où la corrélation verticale est fortement réduite pour des épaisseurs d'espaceur supérieures à 30 nm [167]. Cet effet du champ de contrainte à plus longue échelle peut provenir d'une modulation de composition du Q1,18 entre les plans. Cette modulation de composition retarde la décroissance du champ de contrainte lorsque l'épaisseur de l'espaceur augmente. Sans doute existe-t-il une valeur optimale de l'espaceur donnant la meilleure organisation spatiale. Cette valeur est difficile à déterminer sans une modélisation plus complète qui rende compte des phénomènes d'interférence des champs de contrainte générés par les BQs au niveau du front de croissance.

Une étude détaillée de l'organisation dans le plan devra être menée afin de pouvoir proposer les mécanismes réellement à l'œuvre dans cette évolution. Notamment, la caractérisation par MET et diffraction de rayons X de structures présentant un nombre de plans empilés plus élevé permettrait de mieux comprendre ces phénomènes. Ainsi il serait possible de déterminer les conditions expérimentales conduisant à la meilleure organisation spatiale des BQs InAs/Q1,18/InP(113)B.

## 5.6 Conclusion

En conclusion, nous avons vu que les propriétés optiques confirment les améliorations structurales de l'empilement apportées par l'utilisation de la procédure DC Q1,18/Q1,18 avec un faible flux d'As<sub>2</sub>. Si l'épaisseur de l'espaceur est augmentée de 20 à 40 nm, le contrôle de la longueur d'onde d'émission des BQs est assuré par la procédure DC jusqu'au sixième plan de BQs. Les largeurs à mi-hauteur des spectres de PL restent alors beaucoup plus faibles au cours de l'empilement que dans le cas de la procédure DC Q1,18/Q1,18 avec un débit d'AsH<sub>3</sub> standard de 5 SCCM. Comme ces échantillons ont presque la même structure que les lasers, à l'exception du guide optique en Q1,18 et des dopages, ces résultats sont très prometteurs pour les applications laser.



---

---

# CHAPITRE 6

---

## Lasers

### 6.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons brièvement les résultats des lasers réalisés en parallèle aux études de croissance, au laboratoire. Les différentes optimisations de la croissance des BQs ont permis une constante amélioration des performances de ces lasers. Nous présenterons les différentes structures réalisées dans un ordre chronologique afin de mettre en lumière les faits expérimentaux qui nous ont conduits à orienter nos études de croissance durant ce travail. Cette présentation ne tente pas de décrire en détail les lasers, qui sont plutôt considérés ici comme des démonstrateurs de l'amélioration de la croissance des BQs. Nous présenterons tout d'abord les lasers DC InP/Q1,18, puis les structures DC Q1,18/Q1,18 dans les conditions « standard » de flux d'As<sub>2</sub> (5 SCCM). Enfin les lasers à base de BQs élaborées avec des faibles flux d'As<sub>2</sub> seront présentés.

### 6.2 Description des structures lasers

Le schéma des structures lasers à BQs DC InP/Q1,18 et DC Q1,18/Q1,18 est reporté sur la figure 6.1. La croissance a été réalisée sur un substrat InP(113)B dopé n<sup>+</sup> à une température de croissance de 480°C. La structure est composée d'une couche tampon d'InP dopé n<sup>+</sup> (Si à 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) de 0,5 μm d'épaisseur, d'une couche d'InP dopé n (Si à

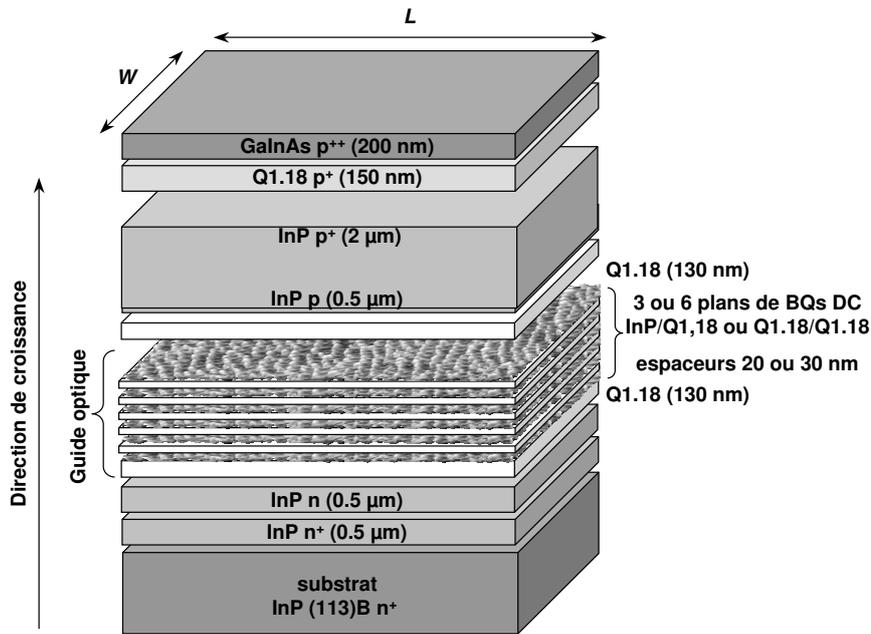


FIG. 6.1 – Schéma d'une structure laser à BQs DC InP/Q1,18 et DC Q1,18/Q1,18 pour le pompage électrique.

$4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, d'un guide optique en Q1,18 d'une épaisseur totale de  $360 \text{ nm}$ , d'une couche d'InP dopé p (Be à  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, d'une couche d'InP dopé p<sup>+</sup> (Be à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur, d'une couche Q1,18 dopée p<sup>+</sup> (Be à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) de  $150 \text{ nm}$  d'épaisseur, et enfin d'une couche de GaInAs dopé p<sup>++</sup> (Be à  $2 \cdot 10^{19}$ ) de  $200 \text{ nm}$  d'épaisseur. La zone active est constituée de plusieurs plans empilés de BQs d'InAs séparées par un espaceur de Q1,18. Elle est centrée dans le guide optique. La croissance des BQs est réalisée suivant la procédure de DC. Les deux paramètres qui changent selon les échantillons sont le nombre de plans dans la zone active (3 ou 6), la nature du premier cap (InP ou Q1,18), ainsi que l'épaisseur de l'espaceur.

### 6.3 Lasers DC InP/Q1,18

L'émission laser a été observée à température ambiante en pompage optique [168] sur un échantillon comportant 6 plans de BQs DC InP/Q1,18, avec un premier cap de  $3 \text{ nm}$  et un second cap de  $20 \text{ nm}$  de Q1,18 (espaceur). L'émission laser a lieu à  $1,52 \mu\text{m}$  sur la transition fondamentale pour une longueur de barrette  $2,3 \text{ mm}$ , et sur la transition entre les états excités ( $1,43 \mu\text{m}$ ) pour une longueur de barrette de  $1,1 \text{ mm}$ . Ce type de structure laser a été testé en pompage électrique. L'émission laser est obtenue uniquement

à basse température [168]. Les spectres lasers sont reportés sur la figure 6.2. En dessous

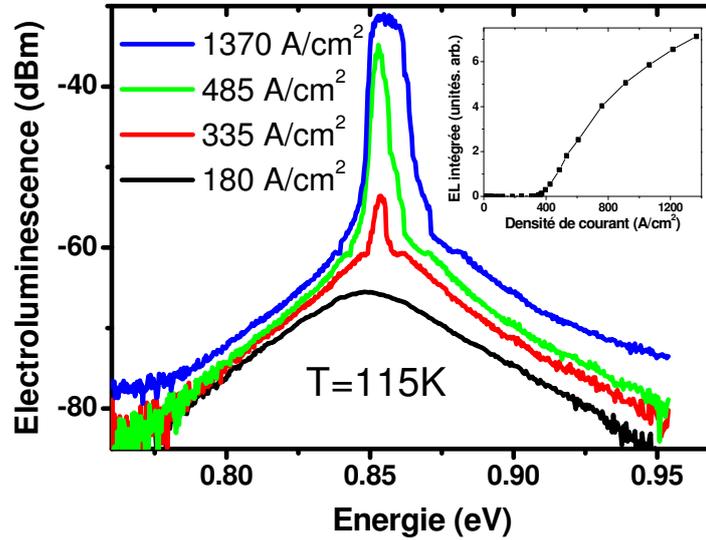


FIG. 6.2 – Spectres d'électroluminescence continue à température ambiante d'un laser ruban large constitué de six plans de BQs DC InP/Q1,18, séparés de 20 nm de Q1,18. La largeur du ruban est 100 $\mu$ m et la longueur de cavité 2,55 mm

du seuil, l'augmentation de l'injection de porteurs conduit à un décalage des spectres vers les hautes énergies, révélant un remplissage des états de hautes énergies. Le maximum se déplace de 0.83 eV à 0.85 eV quand la densité de courant augmente de 15 à 180 A/cm<sup>2</sup>. La densité de courant de seuil à 115 K est de 340 A/cm<sup>2</sup>, l'énergie de l'émission laser étant centrée à 0.853 eV. Il est difficile d'attribuer cette émission laser à la transition fondamentale ou à la transition excitée. La réalité est certainement intermédiaire, à savoir que les deux transitions contribuent à l'émission laser du fait du recouvrement spectral et de la forte largeur inhomogène. Pour les températures comprises entre 115 et 220 K, la densité de courant de seuil augmente avec une température caractéristique  $T_0$  de 65 K. Pour des températures supérieures à 220 K, l'émission laser n'est plus observée.

Les mesures d'électroluminescence en continu, à température ambiante, sur une plus grande largeur spectrale sont présentés sur la figure 6.3. Dès les faibles densités de courant, on observe un décalage important du maximum d'émission des BQs vers les hautes énergies qui révèlent un remplissage des états électroniques. On observe également une émission spontanée provenant des barrières en Q1,18. Si on considère une capture efficace des porteurs par les BQs, cette émission ne peut s'expliquer que par une saturation locale

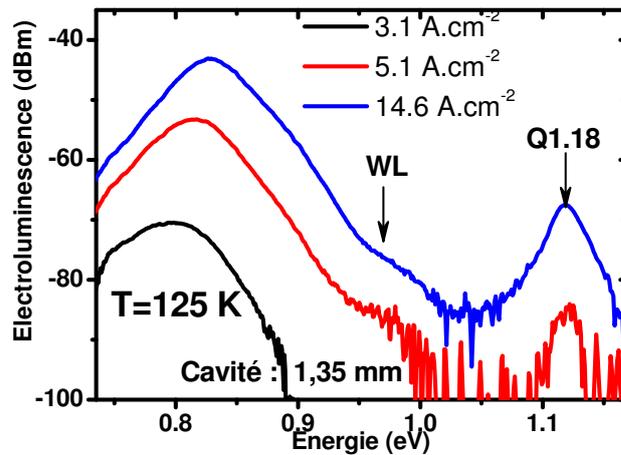


FIG. 6.3 – Spectres d'électroluminescence continue à 125 K d'un laser constitué de six plans de BQs DC InP/Q1,18 avec un espacement de 20 nm de Q1,18 pour une longueur de barrette de 1,35 mm.

des BQs. Cette saturation a été attribuée à un défaut d'injection des trous, principalement, dû à la présence d'une barrière de potentiel, liée à la procédure de croissance DC InP/Q1,18 [168], [169]. En effet, les couches de premier cap d'InP constituent des barrières de potentiels lors de l'injection des porteurs dans la structures. La figure 6.4 montre une vue schématisée des raccordements de bandes suivant la direction de croissance de la zone active d'un laser à six plans de BQs utilisant la procédure DC InP/Q1,18. Cette figure illustre les 5 barrières de potentiel créées par chaque premier cap d'InP.

Sous pompage optique, les paires électrons-trous sont créées de façon homogène dans la zone active de Q1,18, les BQs et la WL et sont capturées efficacement par les BQs. Tous les plans de BQs atteignent simultanément l'inversion de population. Par contre en pompage électrique, les trous et les électrons doivent passer cinq barrières d'InP de 3 nm d'épaisseur pour atteindre la dernière couche de BQs. A cause de la masse effective élevée des trous lourds et de la grande discontinuité des bandes de valence entre l'InP et le Q1,18, les trous sont partiellement bloqués par ces barrières de potentiel. La difficulté pour les trous de traverser la couche active conduit à une distribution non uniforme dans la zone active. Cette distribution inhomogène de charges va induire une variation du potentiel électrostatique qui induit un mouvement des électrons à travers les couches de BQs. Le résultat est une augmentation de la densité de porteurs (électrons et trous) du côté p de la zone active qui peut conduire à une saturation de l'injection dans les premiers plans de BQs. Ainsi les densités d'électrons et de trous sont élevées dans les couches de Q1,18

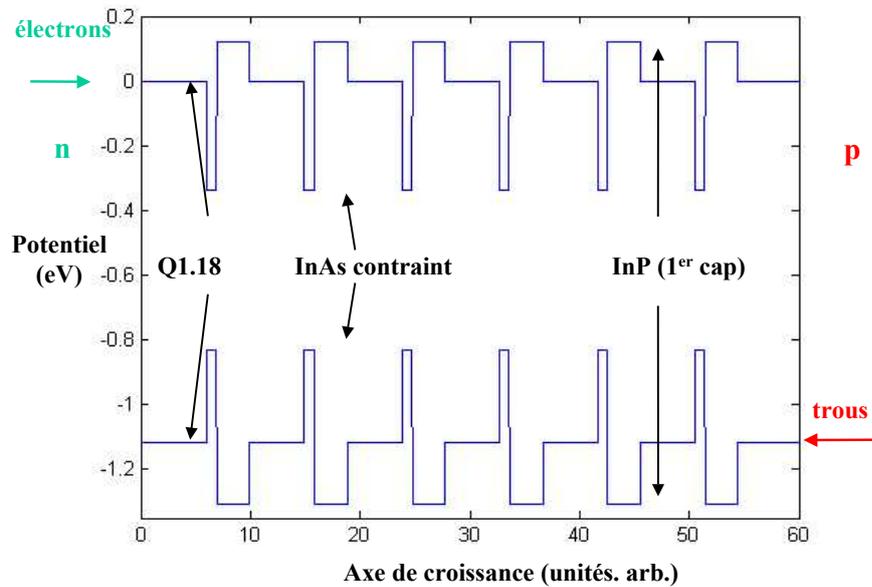


FIG. 6.4 – Diagramme des raccordements de bandes pour la zone active d'un laser à 6 plans de BQs DC InP/Q1,18.

du côté p ce qui peut conduire à l'observation d'une émission spontanée de cette couche à  $1,18 \mu\text{m}$ . L'augmentation du nombre de barrières d'InP accroît la non-uniformité de la densité de porteurs de même que l'émission spontanée de la couche de Q1,18 de guidage optique. Il est bien connu que dans les lasers à multipuits quantiques émettant dans le proche infra-rouge ( $1,3 - 1,55 \mu\text{m}$ ), une augmentation de la distribution non uniforme de porteurs conduit à une augmentation des pertes (absorption inter bande de valence, absorption par les porteurs libres, effet Auger ...) [170]. Ces pertes plus importantes peuvent expliquer l'absence d'émission laser à des températures supérieures à 200 K sous pompage électrique. A basse température les pertes de porteurs et les pertes optiques sont fortement réduites ce qui permet l'émission laser malgré la forte non-uniformité de la distribution de porteurs.

La solution que nous avons proposée pour régler ce problème d'injection des porteurs a été de remplacer le premier cap d'InP par un premier cap de même nature que les barrières, à savoir en alliage quaternaire Q1,18. Les études de croissance qui ont permis d'optimiser cette nouvelle procédure ont été présentées au chapitre 4.

## 6.4 Lasers DC Q1,18/Q1,18

La figure 6.5 présente les spectres d'électroluminescence à température ambiante pour la structure laser à six plans de BQs DC Q1,18 avec un espaceur en Q1,18 de 20 nm. La

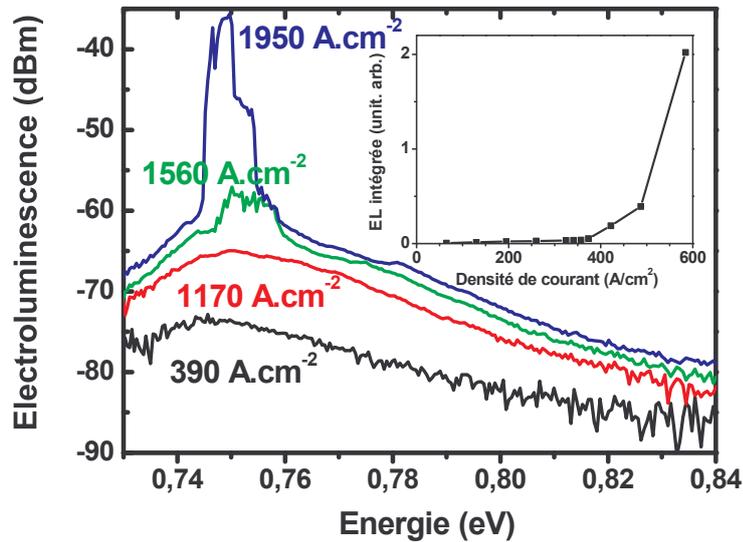


FIG. 6.5 – Spectres d'électroluminescence continu à température ambiante d'un laser ruban large (Ech. 2184) constitué de six plans de BQs DC Q1,18/Q1,18, séparés de 20 nm de Q1,18. La largeur du ruban est  $100\mu\text{m}$  et la longueur de cavité 2,55 mm

longueur de la cavité est de 2,55 mm. L'injection du courant se fait en mode impulsionnel, avec une durée d'impulsion de 500 ns à un taux de répétition de 2 kHz. A faible injection le spectre d'émission spontanée est centré vers 0,746 eV ( $1,66\mu\text{m}$ ). Cette émission mettant en jeu des transitions entre les niveaux fondamentaux des BQs est décalée par rapport à 0,8 eV ( $1,55\mu\text{m}$ ). Ce décalage vient des difficultés rencontrées à empiler plusieurs plans de BQs tout en conservant une même énergie de l'émission, comme nous l'avons vu au chapitre 5. En augmentant la densité de courant, il n'y a pas de décalage important de l'énergie. On peut donc conclure que cette émission reste due de façon majoritaire à la transition fondamentale. Les BQs se comportent comme un système fortement hétérogène. Cependant, en raison de la forte dispersion en taille, on ne peut pas exclure une contribution des transitions mettant en jeu les niveaux excités des BQs.

Le résultat important est l'observation de l'émission laser à température ambiante sur la transition fondamentale. La densité de courant seuil est de  $1,5\text{ kA/cm}^2$  et une énergie d'émission laser de 0,75 eV ( $1,65\mu\text{m}$ ). Par ailleurs, on ne note aucune émission

des barrières en Q1,18, ce qui montre que le problème d'injection de porteurs observé dans le cas d'un DC InP/Q1,18 a été résolu grâce à la procédure de croissance DC Q1,18/Q1,18.

A forte injection, au-delà du seuil, on observe une augmentation de la largeur de raie laser qui correspond à un élargissement inhomogène dû au remplissage des états électroniques d'une autre population de BQs. La population en porteurs des BQs qui ne participent pas à l'émission laser continue de croître avec l'injection, leur permettant d'atteindre l'émission laser. On peut également remarquer que l'émission spontanée provenant des BQs ne participant pas à l'émission laser, continue de croître. Ce comportement est caractéristique des BQs avec une redistribution lente des porteurs sur l'ensemble des BQs isolées c'est-à-dire non couplés.

Afin de limiter le décalage vers les basses énergies de l'émission laser au cours de l'empilement, deux structures lasers ont été étudiées en augmentant l'épaisseur de l'espaceur à 30 nm avec 6 ou 3 plans de BQs. Les figures 6.6 et 6.7 montrent les spectres lasers, à température ambiante, pour les structures à 6 puis 3 plans de BQs pour une longueur de cavité respectivement de 1,76 mm et de 3 mm. Nous observons un comportement équivalent

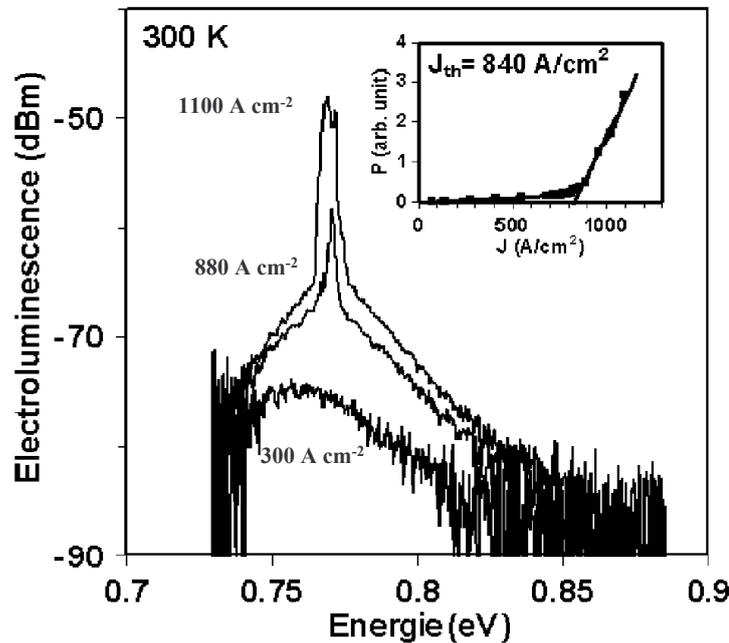


FIG. 6.6 – (a) : Spectres d'électroluminescence à température ambiante d'une structure laser composée de 6 plans de BQs DC Q1,18/Q1,18, séparés par un espaceur en Q1,18 de 30 nm. Le pompage électrique est réalisé en mode pulsé sur un ruban laser de 100  $\mu\text{m}$  et une longueur de la cavité de 1,76 mm. L'insert montre la caractéristique laser  $P(I)$ . D'après [169].

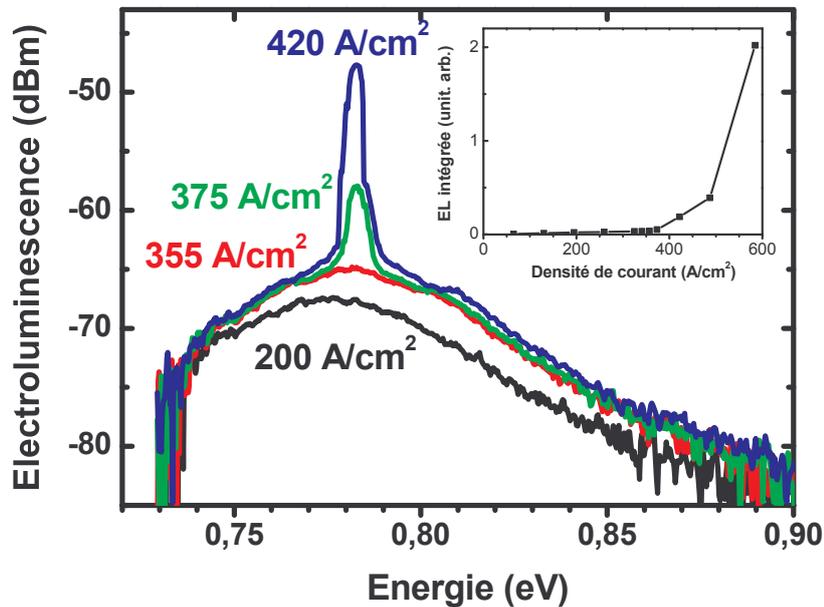


FIG. 6.7 – Spectres d'électroluminescence à température ambiante d'une structure laser (Ech.2588) composée de 3 plans de BQs DC Q1,18/Q1,18, séparés par un espaceur en Q1,18 de 30 nm. Le pompage électrique est réalisé en mode pulsé sur un ruban laser de 100  $\mu\text{m}$  et une longueur de la cavité de 1,76 mm. L'insert montre la caractéristique laser  $P(I)$ .

au laser précédent. Cependant on peut noter des améliorations importantes. La densité de courant de seuil est fortement réduite avec 840  $\text{A}/\text{cm}^2$  et 370  $\text{A}/\text{cm}^2$  respectivement pour 6 et 3 plans de BQs. Ceci correspond à une densité de courant de seuil par plan de seulement 130  $\text{A}/\text{cm}^2$ , ce qui est très proche de la valeur de 132  $\text{A}/\text{cm}^2$  obtenue par Saito et coll. [9] sur des lasers à BQs InAs/GaAlInAs sur InP(113)B. Par ailleurs l'émission laser pour 6 et 3 plans se produit à une longueur d'onde respectivement de 1,61  $\mu\text{m}$  et 1,58  $\mu\text{m}$  correspondant à la transition fondamentale. Pour un espaceur de 30 nm, le décalage de la longueur d'onde avec le nombre de plans est plus faible et les largeurs à mi-hauteur des spectres d'émission spontanée sont réduites par rapport aux résultats obtenus avec 20 nm d'espaceur. Ces résultats lasers, qui correspondent à l'état de l'art sur InP, démontrent une meilleure maîtrise de la croissance des empilements de BQs DC Q1,18/Q1,18.

## 6.5 Lasers DC Q1,18/Q1,18 à faible débit d'AsH<sub>3</sub>

Nous avons montré au chapitre 3 que le flux d'arsenic influence fortement la croissance des BQs InAs. L'utilisation de faible flux d'arsenic conduit à une augmentation de la densité de BQs, et à une diminution des dimensions et de la dispersion en taille. L'utilisation de ces conditions optimisées permet également d'améliorer la qualité structurale et optique de l'empilement, constituant la zone active du laser (voir chapitre 5). Des structures lasers comprenant 3 plans de BQs ont été caractérisées. Les spectres d'EL d'un laser à 3 plans de BQs pour une longueur de cavité de 0,8 et 3 mm sont représentés sur la figure 6.8. A faible injection ( $65 \text{ A/cm}^2$ ), le laser de longueur de cavité 3 mm présente un

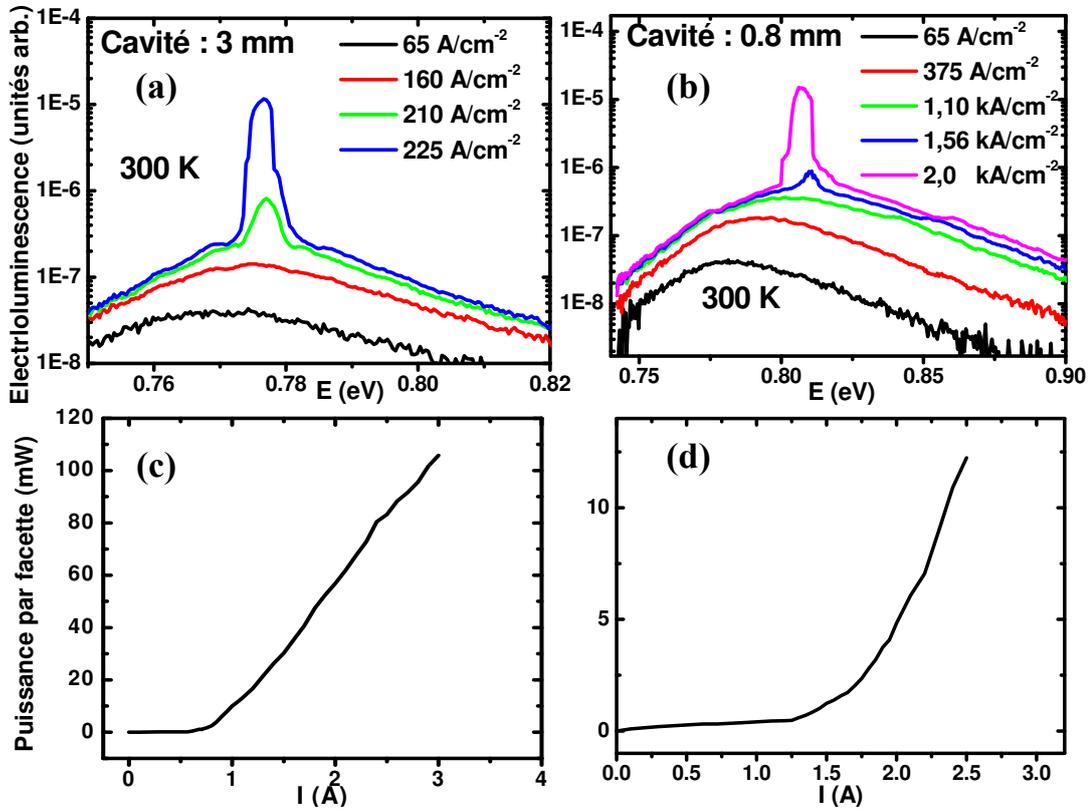


FIG. 6.8 – Spectres d'électroluminescence à température ambiante d'une structure laser (Ech.2724) composée de 3 plans de BQs DC Q1,18 séparés par 30 nm de Q1,18 sur substrat InP(113)B. La croissance des BQs est réalisée avec un faible débit d'AsH<sub>3</sub> (0,3 SCCM). Le pompage électrique est réalisé en mode pulsé. La largeur du ruban laser est de 100  $\mu\text{m}$  et la longueur de la cavité est 3,06 mm (a) et 0,8 mm (b). Les figures (c) et (d) présentent les caractéristiques  $P(I)$  correspondant, respectivement, à la cavité de 3,06 et 0,8 mm.

spectre d'émission spontanée centrée à 1,6  $\mu\text{m}$  et une largeur à mi-hauteur de 50 meV

en accord avec le spectre de photoluminescence. Cette émission associée à la transition entre les états fondamentaux des BQs présente un décalage en longueur d'onde par rapport à l'émission observée pour un plan. Ce décalage attribué, à un grossissement des BQs plan après plan, est équivalent à celui observé pour les empilements réalisés dans les conditions standard de flux d'As avec une épaisseur d'espaceur Q1,18 de 30 nm. La faible largeur à mi-hauteur de l'émission spontanée, proche de celle mesurée pour un plan de BQs confirme la faible dispersion en taille et l'amélioration de la qualité de l'empilement à faible pression d'As<sub>2</sub>. L'augmentation de la densité de courant n'entraîne pas un décalage important du spectre d'EL vers les hautes énergies. L'émission reste majoritairement sur la transition fondamentale. A plus forte injection, l'émission laser est obtenue à 1,59  $\mu\text{m}$  sur la transition fondamentale. A partir de la caractéristique P(I), reportée en insert une densité de courant de seuil de 190 A/cm<sup>2</sup> est déterminée. On peut également noter sur la caractéristique P(I) qu'il y a aucune saturation de la puissance optique de sortie. Une puissance de sortie de 120 mW par face est atteinte.

Pour des longueurs de cavité inférieures à 1 mm on constate un comportement différent. La figure 6.8 (b) présente les spectres d'EL pour une longueur de cavité laser de 0,8 mm (pertes des miroirs plus élevées). A faible injection (65 A/cm<sup>2</sup>), l'émission spontanée sur la transition fondamentale est toujours centrée à 1,6  $\mu\text{m}$ . A plus forte injection un décalage plus important du maximum de l'émission spontanée est observé. Ceci est attribué à un remplissage des états électroniques dans les BQs et à une saturation des niveaux fondamentaux. La population croissante de porteurs sur les niveaux excités conduit à une contribution croissante des transitions excitées par rapport aux transitions fondamentales. Le seuil de l'émission laser est observé pour une densité de courant de seuil de 1,56 kA/cm<sup>2</sup>. L'émission laser se produit à 1,53  $\mu\text{m}$  et peut être attribuée à une émission prépondérante sur les niveaux excités des BQs.

La caractéristique P(I) a été mesurée pour différentes longueurs de barrettes lasers. A partir de l'évolution du rendement quantique externe en fonction de la longueur de cavité, les pertes optiques ont été estimées à 9 cm<sup>-1</sup>. D'autre part le rendement quantique interne atteint 41 %. Connaissant les pertes optiques internes et les pertes des miroirs pour une longueur de cavité de 1,04 mm ( $\approx 12,1 \text{ cm}^{-1}$ ) nous avons estimé le maximum du gain modal de la transition fondamentale des BQs à environ 21 cm<sup>-1</sup>, soit 7 cm<sup>-1</sup> par plan de BQs. Dans le cas des lasers InAs/GaAs, des valeurs de gain modal comprises entre 2 et 10 cm<sup>-1</sup> par plan ont été reportées suivant la densité de BQs. Par conséquent les BQs InAs/InP(311)B présentent un gain modal équivalent aux BQs réalisées dans le système de référence InAs/GaAs. Cette forte valeur du gain est reliée à l'excellente homogénéité et à la forte densité de BQs obtenues grâce à l'optimisation de la croissance. Enfin, à

partir des mesures de densité de courant de seuil en fonction de la longueur de la cavité laser, il est possible d'obtenir la densité de courant de seuil pour une longueur de barrette infinie. La caractéristique linéaire de la densité de courant de seuil en fonction de l'inverse de la longueur de la cavité est reportée sur la figure 6.9. Pour une de cavité infinie nous

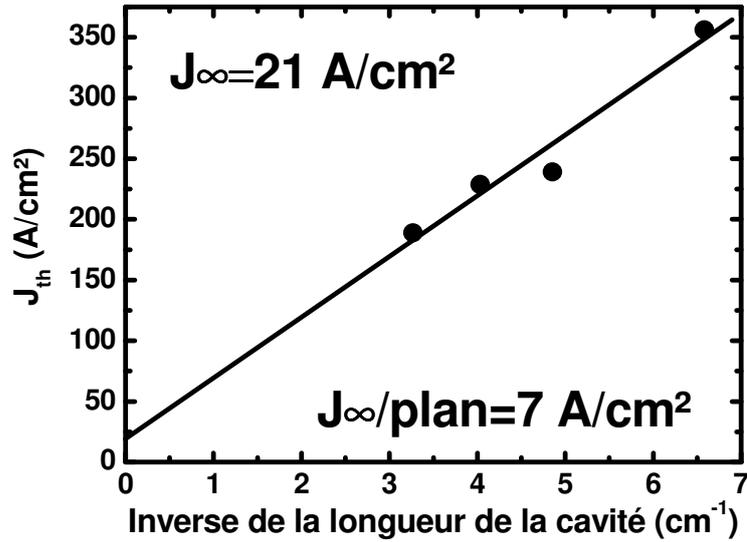


FIG. 6.9 – Densité de courant de seuil en fonction de l'inverse de la longueur de la cavité et extrapolation linéaire donnant la valeur à  $L_{\infty}$ .

obtenons la densité de courant seuil limite (sans perte miroir) égale à 21 A/cm<sup>2</sup>. Cette très faible valeur correspond à une densité courant de seuil de 7 A/cm<sup>2</sup> par plan de BQs. Elle est très inférieure aux meilleurs résultats obtenus pour les lasers à puits quantiques sur InP émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  (50 A/cm<sup>2</sup>). Ce résultat est proche des valeurs les plus faibles (6 A/cm<sup>2</sup>) obtenues pour les lasers InAs/GaAs.

Un intérêt important des lasers à BQs est la possibilité d'obtenir une faible sensibilité à la température. La figure 6.10 représente l'évolution de la densité de courant de seuil ( $J_{th}$ ) en fonction de la température pour une longueur de cavité de 3 mm. L'émission laser a été observée jusqu'à une température de 80°C. A basse température entre 100 et 160 K la densité de courant de seuil  $J_{th}$  reste presque constante et égale à 33 A/cm<sup>2</sup>, comme il est attendu pour un laser à BQs « idéal ». Cependant au-delà de 160 K, on observe une augmentation de  $J_{th}$  quand la température augmente. La température caractéristique  $T_0$  passe de 105 K entre 160 et 270 K, à 55 K au voisinage de la température ambiante et la valeur de  $T_0$  est seulement de 25 K à haute température ( $T > 330$  K). Proche de la tem-

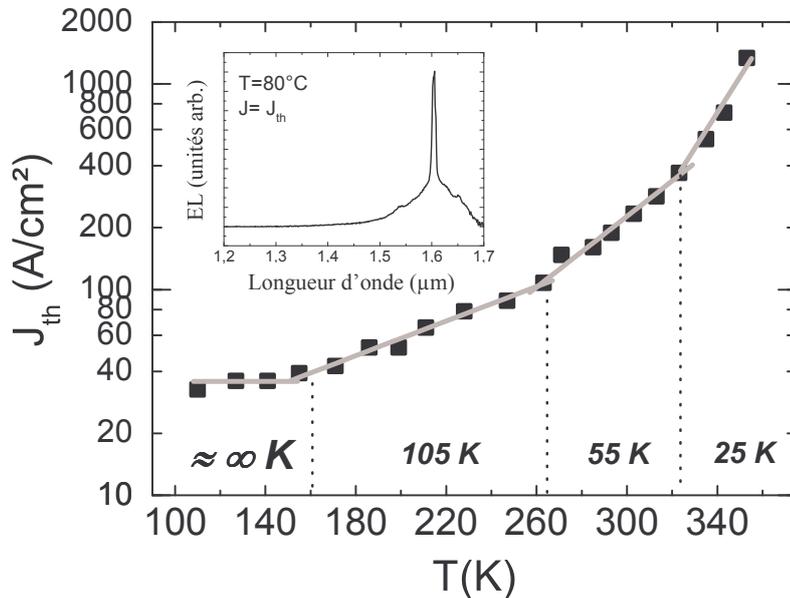


FIG. 6.10 – Evolution de la densité de courant de seuil en fonction de la température pour la structure laser comprenant 3 plans de BQS DC Q1,18 faible flux d'As. Longueur de la cavité laser = 3 mm. Les droites correspondent aux extrapolations linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de la température caractéristique  $T_0$  indiquées au bas de la courbe. En insert est reporté le spectre laser au voisinage du seuil à 80°C.

température ambiante, la sensibilité à la température est équivalente au laser conventionnel à puits quantiques émettant à 1,55  $\mu\text{m}$ . Ce comportement peut s'expliquer par un trop faible écart d'énergie entre les états fondamentaux et excités ( $\Delta E \approx kT$ ) des BQs et à la ré-émission thermique des porteurs à partir des BQs vers la couche de mouillage et la barrière Q1,18, ce qui entraîne un accroissement des pertes avec la température.

## 6.6 Bilan et discussion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats lasers de structures à base de 3 et 6 plans de BQs élaborées par la procédure DC InP/Q1,18 et DC Q1,18/Q1,18. L'émission laser a été obtenue uniquement à basse température pour la structure DC InP/Q1,18 en pompage électrique. Nous avons montré que cette limite est due à la présence de barrières de potentiel créées par l'InP du premier cap dans la procédure DC InP/Q1,18. En appliquant la procédure DC Q1,18/Q1,18 étudiée dans le chapitre 4 nous avons obtenu l'émission laser à température ambiante en pompage électrique. L'amélioration de

la structure par une augmentation de l'espaceur entre les plans de BQs et l'utilisation de seulement 3 plans de BQs a permis d'obtenir l'émission à  $1,58 \mu\text{m}$  pour une densité de courant de seuil réduite à  $370 \text{ A/cm}^2$ . Enfin, l'emploi de BQs d'InAs dont la croissance est optimisée en utilisant un faible débit d' $\text{AsH}_3$  a permis de fortement diminuer la densité de courant de seuil. Pour des lasers à 3 plans de BQs et un espaceur de 30 nm, elle atteint la valeur record de  $190 \text{ A/cm}^2$ .

Nous avons reporté sur la figure 6.11 le bilan des valeurs de densité de courant de seuil obtenues à température ambiante par notre équipe ainsi que par les autres équipes travaillant sur le sujet. Les valeurs présentées sur la figure correspondent aux faibles densités de courant de seuil publiées, indépendamment de la longueur de cavité ou du nombre de plans de nanostructures dans la zone active.

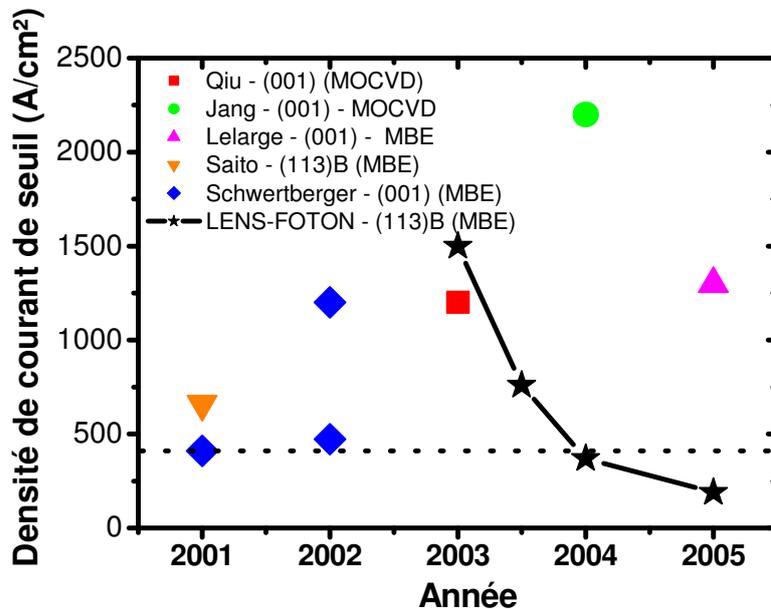


FIG. 6.11 – Historique de l'évolution de la densité de courant de seuil au cours des dernières années pour la croissance de BQs et de bâtonnets quantiques. Les valeurs sont issues des articles de Saito et coll. [9], Schwertberger et coll. [171], Qiu et coll. [172], Jang et coll. [173], Lelarge et coll. [174].

Les résultats sur les lasers obtenus sur InP(001) diffèrent par l'utilisation de deux types de nanostructures selon que la croissance est réalisée par EJM (bâtonnets quantiques) ou MOCVD (BQs). Des résultats sur les lasers à BQs d'InAs sur InP(001) et réalisés par MOCVD ont été publiés par Jang et coll. [173] et Qiu et coll. [172]. Cependant les valeurs de courants de seuil sont relativement élevées. Dès les années 2001-2002, Schwertberger et

coll. [171] ont reporté, pour des lasers à base de bâtonnets quantiques d'InAs sur InP(001) et réalisés par EJM, des faibles valeurs de densités de courants de seuil.

Pour les lasers réalisés sur InP(113)B, Saito et coll. ont obtenu dès 2001 une faible densité de courant de seuil de  $660 \text{ A/cm}^2$  [9]. En 2003, le premier résultat laser obtenu en pompage électrique à température ambiante au laboratoire présentait une forte densité de courant de seuil. L'évolution au cours des deux dernières années (figure 6.11) montre une forte diminution des densités de courant de seuil. Cette progression a été possible grâce aux améliorations apportées par les différentes optimisations de la croissance des BQs. La densité de courant de seuil de  $190 \text{ A/cm}^2$  constitue le nouvel état de l'art dans le système InAs/InP.

---

## Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude et l'optimisation de la croissance de BQs InAs/InP-(113)B, dont les propriétés remarquables ont été exploitées afin de développer des lasers à BQs performants, à la longueur d'onde de  $1,55 \mu\text{m}$ . Pour atteindre cet objectif, notre travail de recherche a porté sur la compréhension des mécanismes de formation des BQs, de l'influence des paramètres de croissance, et sur le développement de procédés permettant un meilleur contrôle des caractéristiques structurales et optiques des BQs. L'application visée a orienté notre recherche vers la maîtrise des structures de plusieurs plans de BQs présentant une forte densité et une faible dispersion en taille.

Le premier résultat important concerne l'amélioration de la densité de BQs, une diminution de leur volume ainsi que de leur dispersion en taille, par une croissance des BQs sous faible flux d'As. Nous obtenons une densité maximale de  $1,6 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$  pour la croissance de BQs d'InAs sur une couche tampon de Q1,08, avec 0,3 SCCM d'AsH<sub>3</sub>. Dans ce cas la hauteur moyenne est de 4,8 nm, avec une dispersion de  $\pm 12\%$ , et le diamètre moyen est de  $24 \text{ nm} \pm 8\%$ . Cette amélioration de la densité et de la dispersion conduit à une réduction de la largeur de luminescence par rapport aux BQs formées à plus fort flux d'As<sub>2</sub>.

Dans une seconde partie, nous avons développé le procédé de croissance appelé *double cap* (DC), qui permet le contrôle de la longueur d'onde d'émission des BQs par une limitation de leur hauteur. Ce procédé est basé sur la croissance d'une couche de recouvrement quaternaire Q1,18 en deux étapes avec un arrêt de croissance sous éléments V après la première couche. Nous avons montré que pour avoir un bon lissage de la surface, qui permet de limiter la hauteur des BQs, il est nécessaire de réaliser un AC en conservant les flux As et P utilisés pour le quaternaire Q1,18. Outre le contrôle de la longueur d'onde d'émission à  $1,55 \mu\text{m}$ , ce procédé présente l'avantage de réduire la dispersion en hauteur et donc de réduire la largeur inhomogène de l'émission des BQs.

Contrairement à la procédure DC InP/Q1,18 initialement utilisée pour les lasers à BQs, et qui ne permettait pas un fonctionnement à température ambiante en pompage électrique, cette procédure DC Q1,18/Q1,18 ne présente pas de barrière de potentiel à l'injection de porteurs. Par l'utilisation de cette procédure, nous avons ainsi obtenu pour la première fois au laboratoire, l'émission laser à température ambiante, sous injection électrique.

En combinant les conditions optimisées de croissance (faible flux d'arsenic) et la procédure DC Q1,18, nous avons obtenu une amélioration importante des propriétés optiques des BQs. En particulier la largeur à mi-hauteur du pic de luminescence est fortement réduite (47 meV) pour une émission à 1,54  $\mu\text{m}$ , en comparaison des valeurs obtenues généralement dans ce système de matériau (80 meV). Cette faible valeur a été obtenue grâce à la diminution de la dispersion en taille des BQs

Enfin, l'empilement de BQs a été étudié. Nous avons constaté un décalage de l'énergie d'émission vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'une augmentation de la largeur à mi-hauteur de pic de PL. Ces effets s'opposent à l'obtention de performances lasers améliorées pour un nombre de plans relativement faible. Ils ont été attribués à une augmentation des dimensions au cours de l'empilement ainsi qu'à une dégradation de la planéité de l'espaceur à cause de l'influence des champs de contrainte générés par les BQs enterrées. L'empilement de BQs DC Q1,18/Q1,18 à faible flux d'As<sub>2</sub> a permis d'améliorer l'homogénéité des BQs au cours de l'empilement et de limiter le décalage vers les basses énergies. De plus nous avons montré qu'il y avait une organisation verticale et latérale très marquée. Cette organisation a été reliée à l'interférence des champs de contrainte qui induit des sites préférentiels de nucléation des BQs. Le traitement des images AFM (2D FFT, autocorrélation) révèle que l'organisation des BQs dans le plan a lieu suivant deux directions qui correspondent à la projection des axes de déformation facile (100) et (010). Cette organisation devient très marquée pour un empilement de plusieurs plans de BQs. Toutefois dans notre étude, du fait d'un nombre limité de plans, nous n'observons pas, associées à cette organisation, une saturation de la densité et une autolimitation des dimensions des BQs comme il a été observé dans le système Ge/Si [160] ou PbSe/PbEuTe [165].

Les améliorations des structures lasers à BQs ont conduit à une réduction importante de la densité de courant de seuil laser. Pour une structure à trois plans de BQs et une longueur de cavité de 3 mm, une faible valeur de la densité de courant de seuil de 190 A/cm<sup>2</sup> a été obtenue. Ce résultat fait l'état de l'art pour la croissance de BQs d'InAs/InP et devient comparable aux meilleurs résultats obtenus dans le système InAs/GaAs. La densité de courant de seuil extrapolée pour une longueur de barrette infinie, de 21 A/cm<sup>2</sup>,

---

est beaucoup plus faible que celle d'un puits quantique sur InP, ce qui démontre la supériorité des BQs concernant ce paramètre. La valeur de la température caractéristique  $T_0$  est infinie entre 100 et 170K mais devient relativement faible à température ambiante (55 K), comparable aux lasers à PQs.

Les résultats présentés dans ce travail ouvrent de nombreuses perspectives. Tout d'abord, d'un point de vue « purement croissance », nous avons vu que le RHEED permet de quantifier les évolutions des phénomènes d'échange et de ségrégation lors de la croissance des BQs. Il serait intéressant de pousser les analyses de la croissance plus loin afin d'améliorer la compréhension de l'évolution des BQs en fonction des paramètres de croissance sur InP(001) et (113)B. L'influence éventuelle de la pression d'arsenic sur l'épaisseur critique permettrait ainsi de mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent le phénomène de nucléation des BQs. Enfin, la mesure de l'EC sur InP(113)B au cours de la croissance d'un empilement sur Q1,18 serait utile pour mieux contrôler la longueur d'onde d'émission. En effet il a été montré dans le système InAs/GaAs, qu'une réduction de la quantité d'InAs déposée égale à la variation d'épaisseur critique mesurée entre chaque plan améliore la stabilité des dimensions au cours de l'empilement [175]. D'autre part nous avons vu que le champ de contrainte créé par les BQs est un paramètre essentiel qui influe sur les mécanismes de diffusion et de nucléation au cours des différentes étapes de croissance (AC, recouvrement, nucléation des BQs des plans supérieurs). Il serait très intéressant d'étudier numériquement l'évolution du champ de contrainte en fonction de la géométrie des BQs (suivant la procédure simple cap et double cap), de leur densité surfacique et de l'épaisseur de l'espaceur. Ces études permettraient d'apporter des éléments de réponses pour une meilleure compréhension de ces différents aspects de la croissance (recouvrement, empilement) et pourraient permettre d'améliorer encore les conditions de croissance des BQs.



---

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Tsuchiya, H. Saito, and N. Nishi. "Homogenous linewidth broadening in a  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  single dot at RT investigated using a highly sensitive SNOM". *Phys Rev. B*, vol. **63** :p. 121304, 2001.
- [2] J. Y. Marzin, J-M. Gérard, A. Israël, D. Barrier, and G. Bastard. "Photoluminescence of single InAs QDs obtained by self-organized growth on GaAs". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **43** :p. 716, 1994.
- [3] J. M. Gérard. "Prospects of high efficiency quantum box obtained by direct epitaxial growth". *Confined Electrons and Photons E. Burstein, C. Weisbuch Plenum Press New York*, vol. **340** :p. 357, 1995.
- [4] G. T. Liu, A. Stinz, H. Li, L. F. Lester, and K. J. Malloy. "Ultra low threshold current density QD lasers using the dots-in-a-well (DWELL) structure". *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices*, vol. **3944** :p. 814, 2000.
- [5] Y. Arakawa and H. Sakaki. "Multidimensional QW laser and temperature dependence of its threshold current". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **40** :p. 939, 1984.
- [6] D. L. Huffaker, G. park, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe. "1.3  $\mu\text{m}$  room temperature gaas based QD laser". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **73** :p. 2564, 1998.
- [7] G. Park, D. L. Huffaker, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe. "Temperature dependence of lasing characteristics for long wavelength (1.3  $\mu\text{m}$ ) GaAs based QD lasers". *IEEE Photon. Tech. Lett.*, vol. **11** :p. 301, 1999.
- [8] H. Saito, K. Nishi, A. Kamei, and S. Sugou. "Low chirp observed in directly modulated QD lasers". *IEEE Photon. Techn. Lett.*, vol. **12** :p. 1527, 2000.

- [9] H. Saito, K. Nishi, and S. Sugou. "Ground state lasing at RT in long wavelength InAs QD lasers on InP(311)B substrates". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **78** :p. 267, 2001.
- [10] P. Bhattacharya, S. Fathpour, Z. Mi, S. Chakrabarti, A. R. Kovsh and S. S. Mikhlin, I. L. Krestnikov, A. V. Kozhukhov, and N. N. Ledentsov. "High performance QD lasers". *Proceedings of Symposium on Nanostructure Science and Technological and Technical Program (UKC2004)*, vol. , 2004.
- [11] J. M. Gérard. "In situ probing at the growth temperature of the surface composition of (InGa)As and InAlAs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **61** :p. 2096, 1992.
- [12] I. N. Stranski and L. von Krastanow. "Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **64** :p. 196, 1994.
- [13] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff. "Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs". *Phys. Rev. B*, vol. **50** :p. 11687, 1994.
- [14] K. Zhang, J. Falta, Th. Schmidt, Ch. Heyn, G. Materlik, and W. Hansen. "Distribution and shape of self-assembled InAs QDs grown on GaAs (001)". *Pure Appl. Chem.*, vol. **72** :p. 199, 2000.
- [15] P. Finnie, B. J. Riel, and Z. R. Wasilewski. "RHEED observation of the dynamics of semiconductor QD formation and decay". *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **20** :p. 2210, 2002.
- [16] P. M. Petroff and S. P. Denbaars. "MBE and MOCVD growth and properties of self-assembled arrays in III-V semiconductor structures". *Superlattices and Microstructures*, vol. **15** :p. 15, 1994.
- [17] Ch. Heyn. "Critical coverage for strain-induced formation of InAs QDs". *Phys. Rev. B*, vol. **64** :p. 165306, 2001.
- [18] C. W. Snyder, J. F. Mansfield, and B. G. Orr. "Effect of annealing on formation of self-assembled (In,Ga)As quantum wires on GaAs (100) by MBE". *Phys. Rev. B*, vol. **46** :p. 9551, 1992.
- [19] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce, and T. S. Jones. "Composition of InAs QDs on GaA(001) : Direct evidence for (In,Ga)As alloying. *Phys. Rev. B*, vol. **58** :p. R15981, 1998.
- [20] B. A. Joyce, T. S. Jones, and J. G. Belk. "RHEED/STM study of InAs growth on the 3 low index orientations of GaAs : 2D versus 3D growth and strain relaxation". *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **16** :p. 2373, 1998.
- [21] M. J. da Silva, A. A. Quivya, P. P. González-Borrerob, E. Marega, Jr. b Leitea, and J. R. Leitea. "AFM study of self-assembled InAs QDs along their complete evolution cycle". *J. Cryst. Growth*, vol. **241** :p. 19, 2002.

- [22] T. J. Krzyzewski, P. B. Joyce, G. R. Bell, and T. S. Jones. "Understanding the growth mode transition in InAs/GaAs(001) QD formation". *Surf. Sci.*, vol. **532-535** :p. 822, 2003.
- [23] K. Jacobi. "Atomic structure of InAs QDs on GaAs". *Prog. Surf. Sci.*, vol. **71** :p. 185, 2003.
- [24] N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, P. Chen, and A. Madhukar. "In Situ AFM studies of the evolution of InAs three-dimensional islands on GaAs(001)". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **68** :p. 3299, 1996.
- [25] T. R. Ramachandran, R. Heitz, P. Chen, and A. Madhukar. "Mass transfer in Stranski-Krastanow growth of InAs on GaAs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **70** :p. 640, 1997.
- [26] R. Leon, S. Fafard, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff. "Visible luminescence from semiconductor QDs in large ensembles". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **67** :p. 521, 1995.
- [27] L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm, and G. Abstreiter. "Influence of growth conditions on the PL of self-assembled InAs/GaAs QDs". *J. Appl. Phys.*, vol. **85** :p. 2355, 1999.
- [28] W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M. E. Pistol, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. "In-situ growth of QD structures by the SK growth mode". *Prog. Crystal Growth and Charact. J. Cryst. Growth*, vol. **33** :p. 423, 1996.
- [29] J. Johansson, W. Seifert, T. Junno, and L. Samuelson. "Sizes of self-assembled QDs - effects of deposition conditions and annealing". *J. Cryst. Growth*, vol. **195** :p. 549, 1998.
- [30] W. Seifert, J. Johansson, and N. Carlsson. "Manipulations of densities and size during self assembling QDs in MOCVD". *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **38** :p. 7264, 1999.
- [31] W. Seifert, N. Carlsson, J. Johansson, M. E. Pistol, and L. Samuelson. "In-situ growth of nano-structures by MOVPE". *J. Cryst. Growth*, vol. **170** :p. 39, 1997.
- [32] K. Yamaguchi, K. Yujobo, and T. Kaizu. "SK growth of InAs QDs with narrow size distribution". *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **39** :p. L1245, 2000.
- [33] E. Tournié and K. H. Ploog. "Virtual-surfactant epitaxy of strained InAs/Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As quantum wells". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **62** :p. 858, 1993.
- [34] E. Tournié, O Brandt, C. Giannini, and K. H. Ploog. "Virtual-surfactant epitaxy of InAs quantum wells". *J. Cryst. Growth*, vol. **127** :p. 765, 1993.
- [35] N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kopev, I. Alferov Zh, and D. Bimberg. "QD heterostructures : fabrication, properties, lasers (Review)". *Semiconductors*, vol. **32** :p. 343, 1998.

- [36] V.G. Mokerov, Yu.V. Fedorov, A.V. Guk, Yu.V. Khabarov, Kh.S. Pak, and A.V. Danilochkin. "Influence of growth conditions in the case of MBE on PL spectra of GaAs/InAs/GaAs heterostructures with QDs near their initiation threshold". *Dokl. Phys.*, vol. **45** :p. 512, 2000.
- [37] A. Ohtake and M. Ozeki. "In-situ observation of surface processes in InAs/GaAs(001) heteroepitaxy : The role of As on the growth mode. *Appl. Phys. Lett.*, vol. **78** :p. 431, 2001.
- [38] S.C. Fortina, S. Sanguinetti, E. Grilli, M. Guzzi, M. Henini, A. Polimeri, and L. Eaves. "InAs QDs grown on nonconventionally oriented GaAs substrates". *J. Cryst. Growth*, vol. **187** :p. 126, 1998.
- [39] K. Nishi, R. Mirin, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petro., and A.C. Gossard. "Structural and optical characterizations of InAs/InGaAs QDs grown on (311)B GaAs". *J. Appl. Phys.*, vol. **80** :p. 3466, 1996.
- [40] S. Sanguinetti, S.C. Fortina, A. Miotto, E. Grilli, M. Guzzi, M. Henini, A. Polimeni, and L. Eaves. "Self-aggregation of InAs QDs on (N11) GaAs substrates". *Thin Sol. Films*, vol. **336** :p. 9, 1998.
- [41] J.G. Belk, J.L. Sudijono, X.M. Zhang, J.M. Neave, T.S. Jones, and B.A. Joyce. "Surface contrast in 2D nucleated misfit dislocations in InAs /GaAs(110) heteroepitaxy". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **78** :p. 475, 1997.
- [42] S.E. Hooper, D.I. Westwood, D.A. Woolf, S.S. Heghoyan, and R.H. Williams. "The MBE growth of InAs on GaAs(111)B and (100) oriented substrates : a comparative growth study". *Semicond. Sci. Technol.*, vol. **8** :p. 1069, 1993.
- [43] J. Marquez, L. Geelhaar, and K. Jacobi. "Atomic structure of the GaAs-1-1-3B(8x1) surface reconstruction". *Phys. Rev. B*, vol. **62** :p. 9969, 2000.
- [44] J. Marquez, L. Geelhaar, and K. Jacobi. "Atomic structure of the GaAs(-1-1-3)B surface". *Phys. Rev. B*, vol. **65** :p. 165320, 2002.
- [45] T. Suzuki, Y. Temko, and K. Jacobi. "Growth nuclei and surface defects of GaAs(-1-1-3)B". *Surf. Sci.*, vol. **511** :p. 13, 2002.
- [46] M. Henini, S. Sanguinetti, S.C. Fortina, E. Grilli, M. Guzzi, G. Panzarini, L.C. Andreani, M.D. Upward, P. Moriarty, P.H. Beton, and L. Eaves. "Optical anisotropy in arrow-shaped InAs QD". *Phys. Rev. B*, vol. **57** :p. R6815, 1998.
- [47] M. Wassermeier, J. Sudijono, M.D. Johnson, K.T. Leung, B.G. Orr, L. Däweritz, and K. Ploog. "Reconstruction of the GaAs (311)A surface. *Phys. Rev. B*, vol. **51** :p. 14721, 1995.
- [48] M. Henini, S. Sanguinetti, L. Brusaferrri, E. Grilli, M. Guzzi, M.D. Upward, P. Moriarty, and P.H. Beton. "Structural and optical characterization of self-assembled

- InAs-GaAs QDs grown on high index surfaces". *Microelectr. J.*, vol. **28** :p. 933, 1997.
- [49] T. Suzuki, Y. Temko, and K. Jacobi. "Shape of InAs QDs grown on the GaAs (-1-1-3)B surface". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **80** :p. 4744, 2002.
- [50] K. Nishi, T. Anan, A. Gomuo, S. Kohmoto, and S. Sugou. "Sontaneous lateral alignment of  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$  self-assembled QDs on (311)B GaAs grown by GS-MBE". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **70** :p. 3579, 1997.
- [51] K. Akahane, T. Kawamura, K. Okino, H. Koyama, S. Lan, and M. Tosa. "Highly packed InGaAs QDs on GaAs(311)B". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **73** :p. 3411, 1998.
- [52] H. Wen, Z. M. Wang, and G. J. Salamo. "Self-organised strain engineering on GaAs QWrs on GaAs(311)B". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **84** :p. 1756, 2002.
- [53] H. Shoji, Y. Nakata, K. Mukai, Y. Sugiyama, M. Sugawara, N. Yokoyama, and H. Ishikawa. "Self-formed InGaAs QD lasers with multi-stacked dot layer". *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, vol. **35** :p. L903, 1996.
- [54] H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou, and Y. Sagimoto. "RT lasing operation of a QD VCSEL". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **35** :p. 903, 1996.
- [55] K. Nishi, H. Saito, S. sugou, and J. S. Lee. "Aa narrow PL linewidth of 21 mev at  $1.35 \mu\text{m}$  from strain-reduced InAs QD covered by  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  grown on GaAs substrates". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p. 1111, 1996.
- [56] M. Arzberger, U. Kasberger, G. Bohm, and G. Abstreiter. "Influence of a thin AlAs cap layer on optical properties of self-assembled InAs/GaAs QD". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **75** :p. 3968, 1999.
- [57] A. Stintz, G.T. Liu, A.L. Gray, R. Spillers, S.M. Delgado, and K.J. Malloy. "Characterization of InAs QDs in strained  $\text{In}(x)\text{Ga}(1-x)\text{As}$  QWs". *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **18** :p. 1496, 2000.
- [58] G.D. Lian, J. Yuan, L.M. Brown, G.H. Kim, and D.A. Ritchie. "Modification of InAs QD structure by the growth of the capping layer". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **73** :p. 49, 1998.
- [59] I. Kamiya, I. Tanaka, and H. Sakaki. "Control of size and density of self-assembled InAs dots on (001)GaAs and the dot size dependent capping process". *J. Cryst. Growth*, vol. **201** :p. 1146, 1999.
- [60] J.S. Lee, H.W. Ren, S. Sugou, and Y. Masumoto. " $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  QD intermixing and evaporation in GaAs capping layer growth". *J. Appl. Phys.*, vol. **84** :p. 6686, 1998.
- [61] J.M. Garcia, G. Medeiros Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J.L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus, and P.M. Petroff. "Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled QDs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **71** :p. 2014, 1997.

- [62] R.P. Mirin, J.P. Ibbetson, J.E. Bowers, and A.C. Gossard. "Overgrowth of InGaAs QDs formed by alternating MBE". *J. Cryst. Growth*, vol. **175** :p. 696, 1997.
- [63] B. C. Lee and C. P. Lee. "Formation of semiconductor quantum rings using GaAs/AlAs partially capped layers". *Nanotechnology*, vol. **15** :848, 2004.
- [64] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi. "Vertically self-organized quantum box islands on GaAs(100)". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **75** :p. 2542, 1995.
- [65] B. Legrand, J. P. Nys, B. Grandidier, and D. Stievenard. "Quantum box size effect on vertical self-alignment studied using X-STM". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p. 2608, 1999.
- [66] Y. Nakata, Y. Suigiyama, T. Futatsugi, and N. Yokoyama. "Self-assembled structures of closely stacked InAs islands grown on GaAs by MBE". *J. Cryst. Growth*, vol. **175-176** :p. 713, 1997.
- [67] B. Lita, R. S. Goldman, J. D. Phillips, and P. K. Bhattacharya. "Nanometer-scale studies of vertical organization and evolution of stacked self-assembled QDs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p. 2824, 1999.
- [68] G. S. Solomon. *J. Electron. Mater.*, vol. **28** :p. 392, 1999.
- [69] J. Tersoff, C. Teichert, and M. G. Lagally. "Self-organization in growth of QD superlattices". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **76** :p 1675, 1996.
- [70] H. Folliot, S. loulaliche, B. Lambert, and V. Drouot. "Effect of interface-layers composition and strain distribution on the optical transition of InAs QDs on InP". *Phys. Rev. B*, vol. **58** :p. 10700, 2001.
- [71] C. A. C. Mendonça, M. A. Cotta, E. A. Meneses, and M. M. G Carvalho. "Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires". *Appl. Phys. Lett*, vol. **78** :4025, 2001.
- [72] J. F. Carlin, A. Rudra, R. Houdré, P. Rutenara, and M. Ilegems. "Effect of GIs on ultra-thin InAs/InP QWs grown by CBE". *J. Cryst. Growth.*, vol. **120** :p. 155, 1992.
- [73] C. A. C. Mendonça, M. A. Cotta, E. A. Meneses, and M. M. G Carvalho. "Self-assembled islands on strained systems : Control of formation, evolution, and spatial distribution". *Phys. Rev. B*, vol. **57** :12501, 1998.
- [74] P. J. Poole, J. McCaffrey, R. L. Williams, J. Lefebvre, and D. Chithrani. "CBE of self-assembled InAs/InP QDs". *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **19** :p. 1427, 2001.
- [75] B. Lambert, A. Le Corre, V. Drouot, H. L'Haridon, and S. Loualiche. "High photoluminescence efficiency of InAs/InP self-assembled QDs emitting at 1.5-1.6  $\mu\text{m}$ ". *Semicond. Sci. Technol.*, vol. **13** :p. 143, 1998.

- [76] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desières, and T. Benyattou. "Role of buffer surface morphology and alloying effects on the properties of InAs nanostructures grown on InP(001)". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **73** :2932, 1998.
- [77] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, and M. M. G. Carvalho. "Faceting evolution during self-assembling of InAs/InP quantum wires". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **79** :p. 3854, 2001.
- [78] H. J. Parry, M. J. Ashwin, J. H. Neave, and T. S Jones. "Growth of InAs/InP(001) nanostructures : The transition from quantum wires to QDs". *J. Cryst. Growth*, vol. **278** :131, 2005.
- [79] J. M. Garcia, L. Gonzalez, M. U. Gonzalez, J. P. Silveira, Y. Gonzalez, and F. Briones. "InAs/InP quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation : *in-situ* stress measurements". *J. Cryst. Growth*, vol. **227-228** :p. 975, 2001.
- [80] M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, and G. Hollinger. "From large to low height dispersion for self-assembled InAs quantum sticks emitting at 1.55  $\mu\text{m}$  on InP(001)". *J. Appl. Phys.*, vol. **95** :p. 4761, 2004.
- [81] Sylvain Fréchengues. "*Réalisation et étude de nanostructures de (Ga)InAs épitaxiées sur un substrat d'InP*". PhD thesis, INSA - Rennes, novembre 1998.
- [82] A. Ponchet, A. Le Corre, H. L'Haridon, B., and S. Salaün. "Relationship between self-organization and size of InAs islands on InP(001) grown by GS-MBE". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **67** :p. 1850, 1995.
- [83] A. Stintz, T. J. Rotter, and K. L. Malloy. "Formation of quantum wires and QDs on buffer layers grown on InP substrates". *J. Cryst. Growth*, vol. **255** :p. 266, 2003.
- [84] L. Gonzalez, J. M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor, and C. Ballesteros. "Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP(001) nanostructures". *Phys. Rev. B*, vol. **76** :p. 1104, 2003.
- [85] Julien Brault. "*Croissance auto-organisée de fils et BQs d'InAs/InP pour composants optoélectroniques*". PhD thesis, Ecole Centrale - Lyon, octobre 2000.
- [86] A. Ponchet, A. Le Corre, H. L'Haridon, B. Lambert, and S. Salaün. "Relationship between self-organization and size of InAs islands on InP(001) grown by GS-MBE". *J. Appl. Phys.*, vol. **67** :1850, 1995.
- [87] N. Carlsson, T. Junno, L. Montelius, M. E. Pistol, L. Samuelson, and W. Seifert. "Growth of self-assembled InAs and InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> dots on InP by MOVPE". *J. Cryst. Growth.*, vol. **191** :p. 347, 1998.
- [88] L. Ouattara, A. Mikkelsen, E. Lundgren, M. Borgström, L. Samuelson, and W. Seifert. "Stacked InAs QDs in InP studied by X-STM". *Nanotechnology*, vol. **15** :p. 1701, 2004.

- [89] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, and M. M. G. Carvalho. "Vertical stacks of InAs quantum wires in InP matrix". *J. Cryst. Growth*, vol. **254** :p. 1, 2003.
- [90] J. Brault, M. Gendry, O. Marty, M. Pitival, J. Olivares, G. Grenet, and G. Hollinger. "Staggered vertical self-organization of stacked InAs/InAlAs quantum wires on InP(001)". *Appl. Surf. Sci.*, vol. **162-163** :p. 584, 2000.
- [91] W. G. Jeong, P. D. Dapkus, U. H. Lee, J. S. Yim, D. Lee, and B.T. Lee. "Epitaxial growth and optical characterization of InAs/InGaAsP/InP self-assembled QDs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **78** :p. 1171, 2001.
- [92] Z. Z. Sun, J. Wu, F. Lin, F. Q. Liu, Y. H. Chen, X. L. Ye, W. H. Jiang, Y. F. Li, B. Xu, and Z.-G. Wang. "The structural and PL properties of self-organized QDs InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As multilayer on InP substrate". *J. Cryst. Growth*, vol. **212** :p. 360, 2000.
- [93] M. Borgström, L. Samuelson, W. Seifert, A. Mikkelsen, L. Ouattara, and E. Lundgren. "Spontaneous InAs QD nucleation at strained InP/GaInAs interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, vol. **83** :p. 23, 2003.
- [94] K. Park, H. Hwang, J. H. Kang, S. Yoon, and Y.D. Kim and E. Yoon. "Real time *in-situ* monitoring of stacked InAs/InP QDs by spectral reflectance. *Appl. Phys. Lett.*, vol. **83** :p. 201, 2003.
- [95] H. Li, J. Wu, Z. Wang, and T. Daniels-Race. "High-density InAs nanowires realized *in-situ* on (001) InP". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **75** :p. 1173, 1999.
- [96] J. Wu, Y. P. Zeng, Z. Z. Sun, F. Lin, B. Xu, and Z. G. Wang. "Self-assembled InAs quantum wires on InP(001)". *J. Cryst. Growth*, vol. **219** :p. 180, 2000.
- [97] J. Wu, Y. P. Zeng, Z. Z. Sun, F. Lin, B. Xu, and Z. G. Wang. "Erratum to : Self-assembled InAs quantum wires on InP(001)". *J. Cryst. Growth*, vol. **219** :p. 495, 2000.
- [98] H. Li, T. Daniels-Race, and M. A. Hasan. "PL properties of dense InAs/InAlAs quantum wire arrays. *J. Cryst. Growth*, vol. **216** :p. 527, 2000.
- [99] J. Brault, M. Gendry, O. Marty, M. Pitival, J. Olivares, G. Grenet, and G. Hollinger. "Anti-correlated vertical self-organization of InAs nanowires in stacked structures on InP(001) with InAlAs spacer layer". *Physica E*, vol. **17** :p. 505, 2002.
- [100] S. Yoon, Y. Moon, T.-W. Lee, and E. Yoon. "Effect of As/P exchange reaction on the formation of InAs/InP QDs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p. 2029, 2001.
- [101] S. Yoon, Y. Moon, T. W. Lee, E. Yoon, and Y. D. Kim. "Effects of As/P exchange reaction on the formation of InAs/InP QDs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p. 2029, 1999.

- [102] B. Wang, S. J. Chua, Z. Wang, and S. Liu. "Effect of GI on PL of self-assembled InAs QD structures grown on (001)InP substrate by MOCVD". *Physica E*, vol. **8** :p. 290, 2000.
- [103] B. Wang, F. Zhao, Y. Peng, Z. Jin, Y. Li, and S. Liu. "Self-organized InAs QDs formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrate". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **72** :p. 2433, 1998.
- [104] H. Yang, P. Ballet, and G. J. Salamo. "Formation of quantum wires and dots on InP by As/P exchange". *J. Appl. Phys.*, vol. **89** :p. 7871, 2001.
- [105] Cyril Paranthoën. "*Croissance et caractérisation des BQs InAs sur substrat InP(311)B pour la réalisation d'un laser émettant à 1.55  $\mu\text{m}$* ". PhD thesis, INSA - Rennes, juillet 2001.
- [106] C. Paranthoën, N. Bertru, C. Platz, P. Caroff, O. Dehaese, H. Folliot, A. Le Corre, and S. Loualiche. "Formation of InAs islands on InP(311)B surface by MBE". *J. Cryst. Growth*, vol. **257** :104, 2003.
- [107] J. Tersoff and F. K. LeGoues. "Competing relaxation mechanism in strained layers". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **72** :p. 3570, 1994.
- [108] S. Fréchengues, N. Bertru, V. Drouot, C. Paranthoen, O. Dehaese, S. Loualiche, A. Le Corre, and B. Lambert. "Monolayer coverage effects on size and ordering of self-organized InAs islands grown on (113)B InP substrates". *J. Cryst. Growth*, vol. **209** :p. 661, 2000.
- [109] V. G Dubrovskii, G. E. Cirlin, and V. M. Ustinov. "Kinetics of the initial stage of coherent island formation in heteroepitaxial systems". *Phys. Rev. B*, vol. **68** :p. 075409–1, 2003.
- [110] V. G Dubrovskii, G. E. Cirlin, Yu. G. Musikhin, Yu. B. Samsenko, A. A. Tonkikh nad N. K. Polyakov, V. A. Egorov, A. F. Tsatsul'nikov, N. A. Krizhanovskaya, V. M. Ustinov, and P. Werner. "Effect of growth kinetics on the structural and optical properties of QD ensembles". *J. Cryst. Growth*, vol. **267** :p. 47, 2004.
- [111] P. Müller and R. Kern. "The physical origin of the 2D towards 3D coherent epitaxial SK transition". *Appl. Surf. Sci.*, vol. **102** :p. 6, 1996.
- [112] Y. Chen and J. Washburn. "Structural transition in large-lattice-mismatch heteroepitaxy". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **77** :p. 4046, 1996.
- [113] B. Voigtländer. "Fundamental processes in Si/Si and Si/Ge epitaxy studied by STM". *Surf. Sci. Report*, vol. **43** :p. 127, 2001.
- [114] L. G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, and N. Moll. "Formation of self-assembled coherent islands in highly mismatched heteroepitaxy". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **82** :p. 4042, 1999.

- [115] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler. "Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained QDs. *Phys. Rev. B*, vol. **54** :p. 8844, 1996.
- [116] M.U. Gonzalez, L. Gonzalez, J.M. Garcia, Y. Gonzalez, J.P. Silveira, and F. Briones. "Stress evolution aspects during InAs/InP (001) quantum wires self-assembling". *Microelec. Journ.*, vol. **35** :p. 13, 2004.
- [117] S. H. Xin, P. D. Wang, A. Y., C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz, and J. K. Furdyna. "Formation of self-assembling CdSe QD on ZnSe by MBE". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **69** :p. 3884, 1996.
- [118] S. Lee, I. Daruka, C. S. Kim, A.-L. Barabási, J. L. Merz, , and J. K. Furdyna. "Dynamics of ripening of self-assembled II-VI semiconductor QDs". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **81** :p. 3479, 1998.
- [119] A.Y. Cho and J.R. Arthur. "Molecular beam epitaxy". *Proc. Solid State Chem.*, vol. **10** :p. 157, 1975.
- [120] G. Günther. *Z. Naturforsch.*, vol. **13a** :p. 1081, 1958.
- [121] Nicolas Grandjean. "*Phénomène de surface en croissance épitaxiale fortement contrainte de (In,Ga)As sur GaAs : relaxation élastique, transition 2D-3D, effet surfactant*". PhD thesis, Sophia Antipolis - Valbonne, février 1994.
- [122] K. B. Ozanyan, P. J. Parbrook, M. Hopkinson, C. R. Whitehouse, Z. Sobiesierski, and D. I. Westwood. "In situ monitoring of the surface reconstructions on InP(001) prepared by MBE". *J. Appl. Phys.*, vol. **82** :p. 474, 1997.
- [123] Wilmsen. *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. **19** :p. 279, 1981.
- [124] D. Keller. "Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite tip size. *Surf. Science*, vol. **253** :p. 353, 1991.
- [125] L.Montelius and J.O. Tegenfeldt. "Direct observation of the tip shape in SPM". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **62** :p. 2628, 1993.
- [126] M.F. Tabet and F.K. Urban III. "Deconvolution of tip affected AFM images and comparison to Rutherford backscattering spectrometry". *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **15** :p. 800, 1997.
- [127] J. Aué and J. Th. M. De Hosson. "Influence of AFM tip-sample interaction on the study of scaling behavior". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **71** :p. 1347, 1997.
- [128] M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelli, and G Hollinger. "Critical thicknesses of highly strained InGaAs layers grown on InP by MBE". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **60** :p. 2249, 1992.
- [129] G. Hollinger, M. Gendry, J. L. Duvault, and C. Santinelli. "Heteroepitaxial growth of strained and relaxed layers of InAs on InP investigated by RHEED and HRTEM". *Appl. Surf. Sci.*, vol. **56-58** :665, 1992.

- [130] B. H. Koo, T. Hanada, H. Makino, J. H. Chang, and T. Yao. "RHEED investigation of the formation processes of InAs QDs on (100) InAlAs/InP for application to photonic devices in the  $\mu\text{m}$  range". *J. Cryst. Growth*, vol. **229** :142, 2001.
- [131] H.R. Gutiérrez, M. A. Cotta, and M. M. G. Carvalho. "Faceting evolution during self-assembling of InAs/InP quantum wires". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **79** :3854, 2001.
- [132] G.-H. Lu and F. Liu. "Towards quantitative understanding of formation and stability of Ge hut islands on Si(001)". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **94** :p. 176103, 2005.
- [133] O. E. ShklyaeV, M. J. Beck, M. Asta, M. J. Miksis, and P. W. Voorhees. "Role of strain-dependent surface energies in Ge/Si(100) island formation". *Phys. Rev. Lett.*, vol. **94** :p. 176102, 2005.
- [134] M. Ilg and K. H. Ploog. "Enhanced In segregation during MBE of (In,Ga)As on (h11)GaAs for small value of h". *Phys. Rev. B*, vol. **48** :1993, 1993.
- [135] O. Dehaese, X. Wallart, and F. Mollot. "Kinetic model of element III segregation during MBE of III-III'-V semiconductor compounds". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **66** :52, 1995.
- [136] D. Lacombe, A. Ponchet, S. Fréchengues, V. Drouot, B. Lambert, and A. Le Corre. "Formation of low-index facets in  $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{As}$  and InAs islands on a InP (133)B substrate". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :1680, 1999.
- [137] Evgeni Stefanov Penev. "On the theory of surface diffusion in InAs/GaAs heteroepitaxy". PhD thesis, Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften TU Berlin, janvier 2002.
- [138] J. Platen, A. Kley, C. Setzer, K. Jacobi, P. Ruggerone, and M. Scheffler. "The importance of high-index surfaces for the morphology of GaAs QDs". *J. Appl. Phys.*, vol. **85** :p. 3597, 1999.
- [139] H.Z. Xu, K. Akahane, H.Z. Song, Y. Okada, and M. Kawabe. "2D ordering arrays of  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  islands formed by As/P exchange reaction on InP (311)B surface". *J. Cryst. Growth*, vol. **233** :p. 639, 2001.
- [140] J. X. Chen, A. Markus, A. Fiore, U. Oesterle, R. P. Stanley, J. F. Carlin, R. Houdré, L. Lazzarini, L. Nasi, M. T. Todaro, E. Piscopiello, R. Cingolani, M. Cattalano, J. Katcki, and J. Ratajczak. "Tuning InAs/GaAs QD properties under SK growth mode for 1.3  $\mu\text{m}$  applications". *J. Appl. Phys.*, vol. **91** :6710, 2001.
- [141] D. E. Wohlert, K. Y. Cheng, K. L. Chang, and K. C. Hsieh. "Improved size uniformity of InAs QDs grown on a lateral composition modulated InGaAs surface". *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **17** :1120, 1999.
- [142] K. Yamaguchi, T. Kaizu, K. Yujobo, and Y. Saito. "Uniform formation process of self-organized InAs QD". *J. Cryst. Growth*, vol. **237** :1301, 2002.

- [143] C. Paranthoen, N. Bertru, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, B. Lambert, and G. Patriarche. "Height dispersion control of InAs/InP QDs emitting at  $1.55 \mu\text{m}$ ". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **78** :1751, 2001.
- [144] S. Fréchengues, N. Bertru, V. Drouot, B. Lambert, S. Robinet, S. Loualiche, D. Lacombe, and A. Ponchet. "Wavelength tuning of InAs QDs grown on (311)B InP". *Semicond. Sci. Technol.*, vol. **74** :3356, 1999.
- [145] Q. D. Zhuang, S. F. Yoon, and H. Q. Zheng. "As/P exchange and wavelength tuning of *in-situ* annealed InAs/InP QD superlattice". *J. Cryst. Growth*, vol. **117** :p. 465, 2001.
- [146] D. Morris, N. Perret, and S. Fafard. "Carrier energy relaxation by means of Auger processes in InAs/GaAs self assembled QDs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **75** :3593, 1999.
- [147] Shin-ichi Hinooda. "*Dynamique des porteurs de structure à îlots quantiques InAs auto organisés sur substrat InP (113)B*". PhD thesis, INSA - Rennes, octobre 1999.
- [148] Q. Xie, P. Chen, and A. Madhukar. "InAs island-induced-strain driven adatom migration during GaAs overlayer growth. *Appl. Phys. Lett.*, vol. **65** :2051, 1994.
- [149] Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and J. P. Mc Caffrey. "Optimizing the growth procedure for InAs QD stacks by optical *in-situ* techniques". *J. Cryst. Growth*, vol. **221** :592, 2000.
- [150] P. J. Poole, R. L. Williams, J. Lefebvre, and S. J. Moisa. "Using As/P exchange processes to modify InAs/InP QDs". *J. Cryst. Growth*, vol. **257** :p. 89, 2003.
- [151] Christelle Monat. "*Îlots quantiques et cristaux photoniques planaires pour un microlaser faible seuil à  $1.5 \mu\text{m}$* ". PhD thesis, Ecole Centrale - Lyon, septembre 2003.
- [152] Y. Sakuma, K. Takemoto, S. Hirose, T. Usuki, and N. Yokoyama. "Controlling emission from InAs self-assembled quantum dots on InP (001) during MOCVD". *Physica E*, vol. **26** :p. 81, 2005.
- [153] H. Z. Song, T. Usuki, S. Hirose, K. Takemoto, Y. Nakata, N. Yokoyama, and Y. Sakuma. "Site-controlled photoluminescence at telecommunication wavelength for InAs/InP QDs". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **86** :113118, 2005.
- [154] A. Lorke, R. J. Luyken, J. M. Garcia, and P. M. Petroff. "Growth and electronic properties of self-organised quantum rings". *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, vol. **40** :p. 1857, 2001.
- [155] M. Grundman. "The present status of QD laser". *Physica E*, vol. **5** :p. 167, 2000.
- [156] Q. Xie, N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, A. Kalburge, and P. Chen. "Strained coherent InAs quantum boxes islands on GaAs(100) : size equalisation, vertical self organisation, and optical properties". *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. **14** :p 2203, 1996.

- [157] C. Teichert, M. G. Lagally, L. J. Peticolas, J. C. Bean, and J. Tersoff. "Stress-induced self-organization of nanoscale structures in SiGe/Si multilayer films". *Phys. Rev. B*, vol. **53** :p 16334, 1996.
- [158] O. Kienzle, F. Ernst, M. Rühle, O. G. Schmidt, and K. Eberl. "Germanium QD embedded in silicon : Quantitative study of self-alignment and coarsening". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p 269, 1999.
- [159] K. Koike, S. Lie, and M. Yano. "MBE growth and characterization of vertically aligned InAs QDs embedded in Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As". *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **39** :p. 1622, 2000.
- [160] V. Le Tanh, V. Yam, P. Boucaud, and F. Fortuna. "Vertically self-organized Ge/Si(001) QDs in multilayer structures". *Phys. Rev. B*, vol. **60** :p. 5851, 1999.
- [161] O. G. Schmidt, O. Kienzle, Y. Hao, and K. Eberl. "Modified SK growth in stacked layers of self-assembled islands". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p 1272, 1999.
- [162] P. Miska, C. Paranthoen, J. Even, N. Bertru, A. Le Corre, and O. Dehaese. "Experimental and theoretical studies of electronic energy levels in InAs QDs grown on (001) and (113)B InP substrate". *J. Phys. Condens. Matter*, vol. **14** :12301, 2002.
- [163] D. Lacombe, A. Ponchet, S. Fréchengues, V. Drouot, N. Bertru, B. Lambert, and A. Le Corre. "Formation of low-index facets in Ga<sub>0.2</sub>In<sub>0.8</sub>As and InAs islands on a InP (113)B substrate". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :p. 1680, 1999.
- [164] Denis Lacombe. "*Modes de croissance de nano-structures de semi-conducteurs III-V obtenus directement par épitaxie : Etude par MET*". PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse, février 1999.
- [165] G Springholtz nad M. Pinczolics, V. Holy, S. Zerlauth, I. Vavra, and G. Bauer. "Vertical and lateral ordering of self-organized QDs superlattices". *Physica E*, vol. **9** :p 149, 2001.
- [166] G. S. Solomon. "Nearest-neighbor spatial ordering of strain-induced islands using a subsurface island superlattice". *J. Cryst. Growth*, vol. **201-202** :p. 1190, 1999.
- [167] M. Meixner and E. Schöll. "Kinetically enhanced correlation and anticorrelation effects in self-organized QD stacks". *Phys. Rev. B*, vol. **67** :p. R121202, 2003.
- [168] Charly Platz. "*Laser à boîtes quantiques InAs/InP émettant à 1.55 μm pour les télécommunications optiques*". PhD thesis, INSA - Rennes, juillet 2004.
- [169] C. Platz, et C. Paranthoën, P. Caroff N. Bertru, C. Labbé, J. Even, O. Dehaese, H. Folliot, A. Le Corre, S. Loualiche, G. Moreau, J. C. Simon, and A. Ramdane. "Comparison of InAs QDs lasers emitting at 1.55 μm under optical and electrical injection". *Semicond. Sci. Technol.*, vol. **20** :459, 2005.

- [170] J. Piprek, P. Abraham, and J. E. Bowers. "Carrier nonuniformity effects on the internal efficiency of multi-quantum-well lasers". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74** :489, 1999.
- [171] R. Schwertberger, D. Gold, and J. P. Reithmaier. "Long-wavelength InP-based quantum-dash lasers". *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. **14** :735, 2002.
- [172] Y. Qiu, D. Uhl, R. Chacon, and R. Q. Yang. "Lasing characteristics of InAs QD lasers on InP(001) substrate". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **83** :1704, 2003.
- [173] J. W. Jang, S. H. Pyun, S. H. Lee, I. C. Lee, W. G. Jeong, R. Stevenson, P. D. Dapkus, N. J. Kim, M. S. Hwang, and D. Lee. "RT operation of InGaAs/InGaAsP/InP QD lasers". *Appl. Phys. Lett.*, vol. **85** :p. 3675, 2001.
- [174] J. W. Jang, S. H. Pyun, S. H. Lee, I. C. Lee, W. G. Jeong, R. Stevenson, P. D. Dapkus, N. J. Kim, M. S. Hwang, and D. Lee. "RT cw operation of InAs/InP(001) QD based buried stripe lasers". *IPRM 2005 Glasgow Scotland UK*, vol. **85** :p. 3675, 2005.
- [175] K. Koike, S. Lie, and M. Yano. "MBE growth and characterization of vertically aligned InAs QDs embedded in Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As". *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **39** :p. 1622, 2000.

## AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

**Titre de la thèse :** Croissance de boîtes quantiques InAs/Inp(113)B pour les applications en télécommunications optiques.

**Nom Prénom de l'auteur :** CAROFF-GAONAC'H Philippe

Membres du jury : Monsieur HARMAND  
Monsieur TOURNIE  
Monsieur BERTRU  
Monsieur LE CORRE  
Monsieur GUIVARC'H  
Monsieur WALLART

Président du jury : *André Guivarc'h*

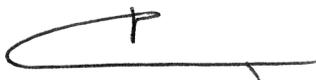
Date de la soutenance : 12/07/2005

Reproduction de la thèse soutenue :

- Thèse pouvant être reproduite en l'état  
 Thèse ne pouvant être reproduite  
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

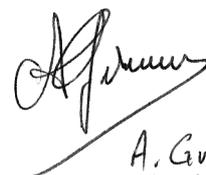
Le Directeur,

P. FLEISCHMANN



Rennes, le 12/07/2005

Signature du Président du jury



A. GUIVARC'H





## Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la croissance des boîtes quantiques (BQs) d'InAs/InP(113)B en vue d'applications lasers pour les télécommunications optiques à 1.55  $\mu\text{m}$ . Les BQs sont formées en épitaxie par jets moléculaires selon le mode de croissance Stranski-Krastanow. Les faibles dimensions de ces nanostructures entraînent des propriétés optoélectroniques remarquables. Dans un premier temps nous présentons des modèles dit de "nucléation-croissance", qui permettent de rendre compte de la plupart des résultats expérimentaux. La croissance des BQs est ensuite étudiée en fonction des paramètres de croissance, par des moyens d'analyses structurales et optiques. Nous avons obtenu une évolution originale des BQs avec le flux d'arsenic. Cette spécificité de la croissance sur (113)B a permis l'augmentation de la densité des BQs jusqu'à  $1,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et une amélioration de la dispersion en taille. Une nouvelle procédure de croissance en deux étapes, appelée "Double Cap Quaternaire" (DC) a été développée pour contrôler la longueur d'onde d'émission. Cette procédure donne lieu à une amélioration de la dispersion en taille. Une faible largeur de photoluminescence de 40 meV est ainsi obtenue. L'empilement de plusieurs plans de BQs DC Quaternaire est étudié, dans le but d'améliorer les performances lasers. Pour une forte densité les BQs présentent un ordre vertical et une bonne organisation dans le plan de croissance. La fabrication de structures lasers à BQs selon la procédure DC Quaternaire a permis l'obtention de l'émission laser à température ambiante. Les structures à BQs réalisées avec les conditions de croissance optimisées ont conduit à une réduction importante de la densité de courant de seuil avec une valeur record de 190 A/cm<sup>2</sup>.

**Mots clefs :** Boîtes quantiques, InAs/InP, épitaxie par jets moléculaires, (113)B, laser, photoluminescence, AFM, empilement, Double Cap

## Abstract

This thesis deals with the study of InAs quantum dots (QDs) growth on InP(113)B, for laser applications around the 1.55  $\mu\text{m}$  optical communication wavelength. QDs are formed in Stranski-Krastanow growth mode by molecular beam epitaxy. The main QD changes with the growth parameters reported in literature are briefly reviewed for InAs/GaAs and InAs/P and the experimental trends are discussed in the frame of nucleation/growth models. Then, structural and optical properties of QDs formed on InP(113)B are studied for different growth parameters. A reduction of the arsenic pressure during QD growth leads to a dramatic increase of the density, up to  $1.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , along with a reduction of the size dispersion. In a other part, we develop a new capping procedure in two steps, named "quaternary Double Cap procedure" (qDC), to control the emission wavelength. This procedure allows also a reduction of height dispersion and a narrowing photoluminescence linewidth to 40 meV. We optimize the QD stacking in order to improve laser performances. At high density, QD present very good vertical and lateral ordering and low size dispersion. Laser structures grown using the qDC procedure show lasing effect at room temperature. Lasers elaborated with low arsenic flux QDs present improved performances. In particular, a record low threshold current density of 190 A/cm<sup>2</sup> is achieved.

**Key words :** Quantum dots, InAs/InP, Molecular beam epitaxy, (113)B, laser, photoluminescence, AFM, stacking, Double Cap.