



**HAL**  
open science

# Nanostructures III-V pour l'électronique de spin

Pascal Gallo

► **To cite this version:**

Pascal Gallo. Nanostructures III-V pour l'électronique de spin. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2006. Français. NNT: . tel-00134772

**HAL Id: tel-00134772**

**<https://theses.hal.science/tel-00134772v1>**

Submitted on 5 Mar 2007

**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.

THESE

PRESENTEE AU LABORATOIRE D'ANALYSE ET D'ARCHITECTURE DES SYSTEMES DU CNRS

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

Spécialité : Matériaux, technologie et composants de l'électronique

Par

PASCAL GALLO

# NANOSTRUCTURES III-V POUR L'ELECTRONIQUE DE SPIN

SOUTENUE LE 29 MARS 2006 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN COMPOSEE DE

Mrs	Beauvillain Pierre	Directeur de recherche CNRS, IEF, Orsay	
	Etgens Victor	Chargé de Recherche, INSP, Paris	Rapporteur
	Gendry Michel	Directeur de Recherche CNRS, ECL, Lyon	Rapporteur
	Marie Xavier	Professeur, INSA, Toulouse	
Mmes	Ponchet Anne	Chargée de Recherche CNRS, CEMES, Toulouse	
	Fontaine Chantal	Directrice de Recherche CNRS LAAS, Toulouse	
		Directrice de thèse	

Invités :

Mme	Daran Emmanuelle	Ingénieure de Recherche CNRS, LAAS, Toulouse
Mr	Camps Thierry	Maître de Conférence, LAAS, Toulouse





# Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury d'avoir accepté de participer à ma soutenance et de s'être intéressés à mes travaux de recherche. Merci à Pierre Beauvillain, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, Anne Ponchet, pour les discussions constructives que nous avons eues au cours de la thèse et sur le manuscrit, ainsi que les études MET qu'elle a réalisées, Xavier Marie qui m'a introduit à l'électronique de spin, et sans qui toute cette partie de ma thèse n'aurait pu être. Je tiens à remercier tout particulièrement Michel Gendry et Victor Etgens en leur qualité de rapporteurs de cette thèse. Ils ont consacré beaucoup de temps et d'énergie pour évaluer mon manuscrit.

Je remercie aussi Antonio Muñoz-Yagüe pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux au sein du groupe photonique. Visionnaire doué d'une très grande culture, Antonio est pour moi un modèle de chercheur.

Sans cette thèse, mes études auraient eu comme un petit goût d'inachevé. Ce sentiment d'accomplissement que j'éprouve désormais, je le dois avant tout à Chantal Fontaine, ma directrice de thèse, qui a su me donner la liberté nécessaire à mon épanouissement scientifique, puis reprendre la main quand il le fallait. Parce qu'on a tôt fait de se perdre dans les méandres indolents et merveilleux de la recherche...

Mon meilleur allié dans cette aventure a été Alexandre Arnoult : ses connaissances, sa créativité et sa sagesse m'ont sauvé quand les temps étaient au doute. Je tiens à le remercier, en espérant prolonger un jour le bout de chemin que nous avons fait ensemble.

Je remercie Emmanuelle Daran : je me retourne avec beaucoup de plaisir sur les recherches que nous avons menées avec Benoît Viallet. Sérieux, fins et déterminés, Benoît et Emmanuelle ont permis l'aboutissement de travaux novateurs, dans un domaine que j'ai découvert au début de ma thèse.

Je voudrais aussi remercier toute l'équipe du LNMO pour leur aide précieuse. Merci à Hélène Carrère, Laurent Lombez, Pierre Renucci, Thierry Amand, Delphine Lagarde, Pierre-François Braun et Jean-Luc Gauffier.

Je tiens à remercier Catherine Priester pour les nombreux échanges que nous avons eus – et qui vont certainement continuer après cette thèse – entre science et philo...

Je remercie enfin Gleb Pokrovski, Henri Jaffrès et Arnaud Bournel, « for all the fruitful discussions »...

Le paragraphe suivant ressemble peut-être à un inventaire de Prévert. Mais tous ceux que je cite ici ont enrichi mon séjour au LAAS : je tiens donc à les remercier.

Mes premiers remerciements vont à ceux avec qui j'ai passé le plus clair de mon temps – que j'estime globalement ne pas avoir perdu ! -, Cédric Amat, Moustapha Conde, Olivier Desplats, Eric Havard, Damien Ramis, Amir Fanei, Raquel, Stéphanie Constant, Wah Wong, Souad Moundji et Charlotte Bringer.

Je remercie Laurent Jalabert pour tous ses précieux conseils dont j'ai pu profiter au labo comme aux confins du désert de Thar...

Je remercie Isabelle Bertrand pour avoir illuminé les années que j'ai passées en sa compagnie.

Je voudrais remercier les personnes plus « sages » avec qui j'ai partagé des moments inoubliables : Corinne Vergnenègre, Véronique Bardinal, Guilhem Almuneau, Thierry Camps, Franck Carcenac, Jean-Baptiste Doucet et Elena Bedel.

Je remercie les grands athlètes Guy Lacoste et Pascal Dubreuil pour leur enthousiasme et l'émulation sportive qui en a découlé.

Je remercie tous les membres de l'équipe TEAM : un grand merci à Laurent Bouscayrol, Monique Benoît, David Bourrier, Pierre-François Calmon, « René » David Colin, Véronique Conedera, Monique Dilhan, Thierry Do Conto, Paul Fadel, Hugues Granier, Eric Imbernon, Antoine Maiorano, Jean-Christophe Marrot, Laurent Mazenq, Emilienne Paigne, « Séb » Pinaud, « Ludo » Salvagnac, Bernard Rousset et Norbert Fabre...

Je voudrais remercier Christian Berty pour ses débats d'idées : Christian est un homme lettré et humble, j'ai pris beaucoup de plaisir à discuter avec lui.

Je voudrais remercier Jean-Louis Guichard pour avoir m'avoir accompagné et guidé dans la période délicate de l'après-thèse, alors que j'étais perdu et prêt à prendre des directions qui m'auraient porté préjudice.

Je tiens à dire à mon entourage proche combien leur soutien a compté pour moi. Je remercie mon frère Michaël et mes parents, toute ma famille et plus particulièrement tonton Bernard, mes ami(e)s Stéphane, Luc, Shmouël, Razi, Aurélie, Séverine et Clara...

Pour finir, je voudrais remercier ma petite Marie, qui continue d'épicer ma vie après toutes ces années passées ensemble.







# Table des matières

TABLE DES MATIERES .....	8
INTRODUCTION GENERALE .....	11
CHAPITRE 1 LES BOITES QUANTIQUES ET LEURS PROPRIETES .....	14
<b>I. Introduction .....</b>	<b>14</b>
<b>II. Nucléation des boîtes quantiques .....</b>	<b>14</b>
A. Les paramètres de croissance .....	15
B. La morphologie de surface .....	17
<b>III. Croissance de boîtes quantiques .....</b>	<b>18</b>
A. Définition de l'équilibre d'une boîte quantique .....	19
B. Morphologie d'une boîte quantique .....	20
<b>IV. Effets de post-croissance .....</b>	<b>24</b>
A. Effets de l'interruption de croissance : la maturation d'Ostwald .....	24
B. Effets dus au recouvrement .....	25
C. Recuit après couverture des boîtes .....	28
<b>V. Répartition des contraintes .....</b>	<b>30</b>
<b>VI. Structure électronique des boîtes quantiques .....</b>	<b>33</b>
A. Etats électroniques dans les boîtes quantiques .....	33
<b>VII. Applications .....</b>	<b>40</b>
A. Luminescence vers $1,3\mu\text{m}$ : utilisation d'un relaxeur de GaInAs .....	40
B. Boîtes quantiques dans la zone active d'une spinLED .....	42
<b>VIII. Conclusion du chapitre 1 .....</b>	<b>45</b>
CHAPITRE 2 ELECTRONIQUE DE SPIN .....	47
<b>I. Introduction .....</b>	<b>47</b>
<b>II. Principes de l'injection et de la dynamique du spin dans les semiconducteurs....</b>	<b>48</b>
A. Injection de porteurs polarisés dans un matériau semiconducteur .....	48
B. Phénomènes liés au transport .....	51
C. Porteurs confinés dans la zone active .....	59
<b>III. Conception et caractérisation des spinLEDs .....</b>	<b>63</b>
A. Principe de la mesure optique du taux de polarisation des porteurs .....	64
B. Caractéristiques hyperfréquences des spinLEDs .....	69
C. Réalisation des spinLEDs .....	74
D. Caractérisation des composants .....	77
<b>IV. Etude théorique du spinFET .....</b>	<b>81</b>
A. Intérêt des électrodes circulaires .....	81
B. Mise en forme et dimensionnement des électrodes .....	82
C. Pertinence de la magnétisation des électrodes .....	83
D. Conclusion .....	86
<b>V. Conclusion du chapitre "électronique de spin" .....</b>	<b>87</b>
CHAPITRE 3 REPRISE D'EPITAXIE SUR SURFACE NANOSTRUCTUREE .....	89
<b>I. Introduction .....</b>	<b>89</b>
<b>II. Etat de l'art des techniques de nanostructuration .....</b>	<b>90</b>
A. Techniques individuelles .....	90
B. Techniques collectives .....	92
<b>III. Lithographie par nanoimpression .....</b>	<b>98</b>
A. Variantes du procédé de nanoimpression .....	99
B. Choix des prépolymères .....	100
C. Caractérisation du polymère .....	102

## TABLE DES MATIERES

<b>IV. Traitements de surface pour la nanoimpression .....</b>	<b>106</b>
A. <i>Traitement antiadhésif du moule.....</i>	<i>106</i>
B. <i>Traitement promoteur d'adhérence du substrat.....</i>	<i>108</i>
<b>V. Transfert des motifs dans le semiconducteur .....</b>	<b>112</b>
<b>VI. Reprise d'épitaxie.....</b>	<b>113</b>
A. <i>Nettoyage et traitement de surface.....</i>	<i>113</i>
B. <i>Résultats.....</i>	<i>114</i>
<b>VII. Conclusion.....</b>	<b>116</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>117</b>
<b>ANNEXE DU CHAPITRE 1.....</b>	<b>121</b>
A. <i>Synthèse des colloïdes.....</i>	<i>121</i>
B. <i>États électroniques et luminescence des colloïdes semiconducteurs .....</i>	<i>124</i>
C. <i>Applications des colloïdes.....</i>	<i>126</i>
D. <i>Applications .....</i>	<i>127</i>
<b>ANNEXE DU CHAPITRE 2.....</b>	<b>129</b>
A. <i>L'ordinateur quantique.....</i>	<i>129</i>
B. <i>La cryptographie quantique.....</i>	<i>130</i>
C. <i>Support quantique de l'information.....</i>	<i>131</i>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>133</b>



## Introduction générale

Les concepts à la base de la révolution technologique en cours ont été posés il y a maintenant près d'un siècle par quelques uns des grands noms de la physique moderne : il s'agit entre autres de Planck pour les quanta [Planck20], d'Enstein pour la relativité [Einstein21], ou encore de Broglie pour la dualité onde-corpuscule [deBroglie29].

Ces théories, éprouvées par des expériences fines et complexes à l'époque, sont désormais accessibles au plus grand nombre d'expérimentateurs, notamment par le biais d'une certaine classe de matériaux : les semiconducteurs. Plusieurs propriétés justifient le grand intérêt qu'on leur porte ; toutes découlent de l'arrangement particulier de leurs atomes en cristal, ainsi que de l'énergie de leurs liaisons.

De Broglie a su le premier formaliser le fait que l'on peut associer une onde à une particule ; dans le cas de l'électron, la longueur de cette onde est dans le vide

$$\lambda_{e^-}^{vide} = \frac{h}{p}$$

ce qui représente, si l'électron se déplace à  $\frac{c}{100}$ , 2,34Å. Dans un semiconducteur cependant, du fait de sa cristallinité, le potentiel perçu par l'électron est périodique, ce qui peut se traduire par un simple changement de masse alors dite effective :

$$\lambda_{e^-}^{cristal} = \frac{h}{m_e^* v}$$

La masse effective d'un électron dans les semiconducteurs étant en moyenne  $m_e^* = 0,01m_e$ , la longueur d'onde que l'on peut associer à l'électron dans le cristal est d'environ quelques dizaines de nm. Nous comprenons alors un des intérêts majeurs de ces matériaux : ils se comportent comme de véritables « loupes à électrons ». Dans les semiconducteurs, on peut prétendre pouvoir manipuler ces particules élémentaires, et ainsi tirer pleinement parti des principes de la mécanique quantique.

Il faut au préalable réunir deux prérequis : d'une part en effet, la qualité du matériau doit s'approcher de la perfection pour obtenir une cohérence quantique sur des distances comparables à la longueur d'onde des électrons. D'autre part, il faut trouver des solutions pour structurer la matière à l'échelle que nous venons de citer, et ce sans porter atteinte à l'intégrité du matériau.

L'épitaxie par jets moléculaires de semiconducteurs (EJM), qui permet d'obtenir des matériaux d'une grande pureté à partir d'un cristal préexistant, aboutit à la formation de nanocristaux de quelques dizaines de milliers d'atomes : ce sont les boîtes quantiques. Ces nanostructures se comportent en première approximation comme des atomes car elles présentent des niveaux énergétiques discrets. Leur taille permet cependant une manipulation et une intégration plus aisées que des systèmes atomiques équivalents. Alors que ces derniers sont réservés à des applications strictement fondamentales, les boîtes quantiques peuvent être insérées dans la zone active de composants optoélectroniques ; elles sont de même de bons

candidats dans le cadre de la recherche de sources de photons uniques. Elles ouvrent notamment la voie à de nouvelles applications dont l'informatique et la cryptographie quantiques font partie. Dans ces domaines, le rôle qu'elles sont appelées à jouer est déterminant.

Ces applications s'appuient entre autres sur une nouvelle discipline : l'électronique de spin. Les dispositifs électroniques classiques utilisent la charge et les trois degrés de liberté de déplacement spatial de l'électron, jouant sur sa présence ou son absence pour coder l'information. Le fonctionnement des transistors, à l'origine de la révolution informatique en cours, est basé sur ce principe. Pourtant, cette particule élémentaire présente un degré de symétrie interne longtemps mis à l'écart, le spin, qui peut aussi supporter et coder l'information.

L'électronique de spin, ou spintronique, exploite cette propriété. C'est la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg dans les années 80 qui marque le début de cette nouvelle discipline. Le principe de la GMR repose sur un comportement collectif des électrons, tout comme nombre d'applications potentielles à court terme. Si nous nous projetons plus loin dans l'avenir cependant, en considérant que nous pourrions manipuler individuellement les électrons, l'électronique de spin prend une toute autre dimension : c'est l'informatique quantique, qui permettra de réaliser des opérations logiques d'une autre nature, et grâce à laquelle la logique d'évolution de l'électronique pourrait enfin échapper à la loi de Moore. Trois obstacles majeurs s'érigent cependant sur la route vers l'électronique de spin : la préparation d'états polarisés et de la détection de la polarisation de ces états, la conservation de leur polarisation dans le temps et l'espace, et enfin la manipulation du spin des porteurs.

Un composant, la spinLED, dont le fonctionnement est comparable à celui d'une diode électroluminescente (LED) dans laquelle sont injectés des électrons polarisés en spin, permet de caractériser l'injection électrique d'électrons polarisés dans un semiconducteur, le transport de ces électrons polarisés et leur conversion en photons polarisés. La fabrication de ce composant a focalisé notre attention. Nous verrons que pour améliorer le rendement de la zone active des spinLEDs en terme de polarisation, il est avantageux d'utiliser des boîtes quantiques dopées ; la géométrie, la densité ainsi que la composition des boîtes, dont découlent leurs propriétés optoélectroniques, doivent être optimisées pour cette application en particulier.

Les structures à boîtes quantiques disponibles répondent aux besoins et contraintes de ces composants. Cependant, pour pouvoir les exploiter efficacement pour les applications ultimes, comme la cryptographie, sources à photon unique, il est important de disposer de boîtes localisées de manière à permettre leur repérage et leur sélection pour la réalisation des composants. Dans cette perspective, si le contrôle de la position des plans de boîtes est maîtrisé par l'épitaxie, leur position transversale, dans le plan des boîtes, est en revanche aléatoire. Elle doit être imposée par une structuration préalable de la matière. Différentes technologies de structuration de la surface, support de leur croissance, sont en cours de développement pour atteindre cet objectif. L'enjeu réside dans la difficulté de contrôler des dimensions à l'échelle des boîtes (quelques dizaines de nanomètres) et dans la nécessité de préserver, lors du traitement technologique, la qualité structurale et la pureté chimique du cristal pour rendre possible l'épitaxie de boîtes lumineuses, zones de gain de composants optoélectroniques.

Ma thèse s'inscrit dans ce contexte, soutenue par une action concertée incitative associant le LAAS-CNRS et l'INSA de Toulouse : « SpinLED : diodes électroluminescentes à courant polarisé en spin » (ACI 2001-2005). Le LAAS, laboratoire dans lequel j'ai effectué mes recherches, devait épitaxier et fabriquer les composants, l'INSA ayant en charge l'étude du

composant. Le dépôt de la couche ferromagnétique, qui intervient au cours de la fabrication technologique du composant SpinFET a d'abord été effectué à l'INSA puis au laboratoire CNRS-THALES.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante : Dans le premier chapitre, nous allons décrire la croissance de boîtes quantiques par EJM et leurs propriétés structurales et électroniques et motiver les choix que nous avons opérés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'électronique de spin : dans un premier temps, nous rappellerons brièvement la théorie de l'injection, du transport et de la manipulation de porteurs polarisés en spin. Nous exposerons ensuite le fonctionnement de la spinLED, ainsi que sa réalisation pour laquelle nous avons intégré des zones actives à boîtes quantiques et les contraintes technologiques posées par la gamme de fonctionnement qui était visée (20GHz). Nous nous intéresserons enfin à la théorie du fonctionnement du spinFET, qui permettra notamment de qualifier la manipulation du spin dans les semiconducteurs par l'application d'un champ électrique, en proposant une conception originale.

Le troisième chapitre, enfin, est consacré à la mise à point d'une technique de nanostructuration de la matière, la nanoimpression, dont nous expliciterons le choix et les étapes que nous avons maîtrisées pour la mettre en oeuvre.

# Chapitre 1 Les boîtes quantiques et leurs propriétés

## I. Introduction

Ce premier chapitre est consacré à la réalisation de boîtes quantiques par épitaxie par jets moléculaires et à la présentation de leurs propriétés structurales et électroniques. Dans un premier temps, nous allons décrire la croissance de boîtes quantiques par EJM. Nous commencerons par la nucléation, puis leur croissance à proprement parler, pour aboutir aux effets de leur recouvrement et des traitements post-croissance. Dans un deuxième temps, nous analyserons la répartition des contraintes, ainsi que la configuration des fonctions d'onde de porteurs confinés dans les boîtes quantiques. Enfin, nous exposerons les épitaxies que nous avons réalisées, en insistant notamment sur l'optimisation des paramètres de croissance en vue d'insérer ces nanocristaux dans la zone active d'une spinLED, dont le fonctionnement est décrit dans le second chapitre.

## II. Nucléation des boîtes quantiques

Lorsque l'on observe la transition d'une croissance d'un film bidimensionnel à la croissance de boîtes quantiques, on est tenté de faire l'analogie avec un simple phénomène de mouillage d'un liquide sur une surface. La surface parfaitement « hydrophile » au début de la croissance, revêt pour une certaine quantité de matière déposée un caractère « hydrophobe » ; la force motrice de ce changement est l'énergie élastique de contrainte accumulée, et son effet de diminuer brutalement l'énergie de surface du substrat. Cette contrainte provient du fait que l'on fait croître un matériau dont la maille est désaccordée de celle du substrat.

Il existe en fait plusieurs modes de croissance de boîtes quantiques ; dans le système GaAs/InAs, le désaccord paramétrique de maille est tel (7%) qu'une couche bidimensionnelle d'environ 1,8 monocouche (MC) d'InAs est formée au préalable de l'apparition des boîtes quantiques. C'est le mode de croissance dit de Stranski-Krastanov [Stranski39]. Si le désaccord est plus grand, l'apparition des boîtes est immédiate : on parle alors du mode de croissance Volmer-Weber.

Concentrons nous sur le premier mode, et rappelons ses principales étapes qui sont au nombre de trois :

- pour des dépôts inférieurs à la monocouche, la croissance est bidimensionnelle : par plaques, l'InAs recouvre progressivement toute la surface du substrat
- une fois la monocouche complétée, des agrégats se forment localement : c'est la nucléation
- les boîtes quantiques sont les agrégats qui, en grossissant, deviennent stables : les espèces adsorbées viennent désormais les alimenter

Détaillons maintenant chaque étape de la croissance. Pour des dépôts inférieurs à la monocouche, la distribution en taille des plateaux suit la loi d'échelle [Krzyzewski02]

$$(1.1) \quad N_s = \frac{\theta_{eff}}{\langle s \rangle^2} f\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right)$$

avec :  $\theta_{eff}$  la surface couverte effective

$\langle s \rangle$  le nombre moyen d'atomes

$f\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right)$  une fonction qui ne dépend que de  $\frac{s}{\langle s \rangle}$

Cette distribution dépend essentiellement

- Du taux de couverture en InAs
- Du rapport V/III
- De la vitesse et de la température de croissance
- Du substrat (vicinalité de surface, orientation, défauts, ...)

Notamment, elle ne dépend pas de la contrainte de la couche en formation. Pour des dépôts inférieurs à la monocouche en effet, son rôle est négligeable. La luminescence de ces structures de type « quantum dots quantum well » a été étudiée dans [Little98].

Au départ du sujet, une hypothèse ouverte était que ces plateaux 2D étaient à l'origine des boîtes quantiques ; c'est la théorie développée dans [Priester95]. Certaines expériences ont cependant infirmé cette hypothèse, réduisant son domaine de validité aux matériaux dont le désaccord paramétrique de maille est plus faible, comme dans le système InAs/InP. Aujourd'hui on privilégie volontiers la nucléation, qui, pour des épaisseurs déposées dépassant la monocouche, serait à l'origine des boîtes quantiques. Durant cette étape intermédiaire, des agrégats (nuclei) dont la taille varie de 2 à 10 dimères coexistent avec des plateaux étendus d'InAs [Krzyszewski02b]. Ces agrégats sont dans une situation métastable, et les conditions de croissance (cinétiques ou thermodynamiques) peuvent les concrétiser en boîtes quantiques comme les dissoudre à l'état d'adatoms. Cette étape est critique, et c'est principalement à ce moment que se définissent la densité, la position et l'uniformité des boîtes quantiques [Alchalabi03]. Au-delà de cette phase, dans le cas favorable de la concrétisation du nucleus en boîte quantique, la croissance est accélérée par l'arrachage d'atomes de la couche de mouillage venant alimenter la boîte naissante [Dobbs97], ce qui confère à la transition 2D-3D un caractère particulièrement abrupt et irréversible.

Intéressons-nous maintenant aux paramètres qui ont une influence certaine sur l'étape de nucléation.

## A. Les paramètres de croissance

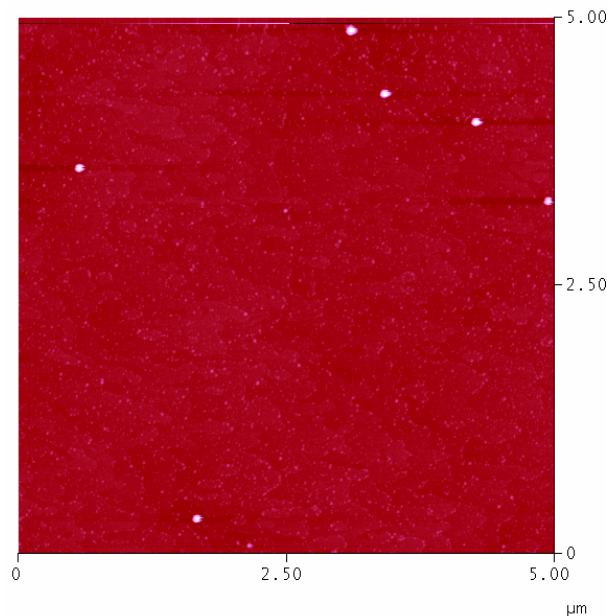
### 1. La température du substrat

La température de croissance a une influence sur la longueur de diffusion des adatoms à la surface. Ainsi, plus la température de croissance est élevée, plus les nuclei sont espacés et la densité des boîtes quantiques qui en sont issues est faible [Kamiya02].

De même, les énergies de surface, de volume et d'interface n'évoluent pas de la même manière avec la température, ce qui a une influence sur l'épaisseur critique de transition en elle-même [Lee97]. Nous avons exploité l'influence de ce paramètre pour produire des boîtes quantiques de très faible densité ; la température du substrat a été maintenue à 540°C pendant



le dépôt de 1,9MC d'InAs, ce qui est une quantité inférieure à celle requise pour faire croître des boîtes quantiques à cette température. Ensuite, la température a été abaissée à 520° ; pour cette température, 1,9MC suffisent pour que la croissance passe tridimensionnelle, puisque l'épaisseur critique de transition est de 1,8MC. Ainsi, les nuclei potentiels de la couche de mouillage se concrétisent en boîtes quantiques, avec cependant une densité très faible. Ici, la densité mesurée est très faible, de l'ordre de  $2.10^7.cm^{-2}$ , ce qui constitue l'état de l'art de densité minimale à notre connaissance dans le système InAs/GaAs (figure 1.1) On a donc démontré que la température est un paramètre très efficace pour varier la densité des boîtes.



**Figure 1.1** *Image AFM montrant une très faible densité de boîtes quantiques d'InAs/GaAs obtenue en exploitant la dépendance en température de l'épaisseur critique de transition 2D-3D*

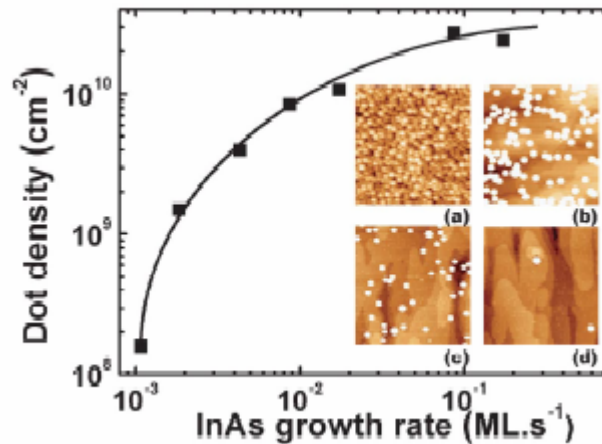
## 2. La pression partielle de l'élément V

La pression partielle de l'élément V a elle aussi une influence sur la longueur de diffusion des adatoms, donc sur la densité des boîtes. Mais elle peut aussi jouer un rôle crucial par le biais de la reconstruction de surface. Dans le cas général, la croissance des boîtes quantiques se fait sur une surface riche en arsenic, initialement reconstruite  $c(4*4)$  ; à 520°C, la transition 2D-3D intervient pour 1,8MC d'InAs déposé environ. Cependant, sur une surface reconstruite  $(4*2)$  stabilisée indium, cette transition n'intervient qu'au-delà de 3MC [Behrend96]. Cette propriété a été exploitée dans [Eynik04], où Eynik et al. ont brusquement augmenté la pression partielle d'arsenic après le dépôt de 3MC d'InAs sur une surface stabilisée indium. Cette augmentation du flux d'arsenic a eu pour effet de provoquer ainsi la transition 2D-3D. La tension de la surface stabilisée indium  $(4*2)$  est telle que la surface ne peut pas devenir rugueuse ; cette tension est significativement plus importante que dans le cas d'une surface  $(2*4)$  riche en arsenic [Snyder93]. Par conséquent, le flux d'élément V joue un rôle crucial dans la nucléation des boîtes quantiques.

## 3. La pression partielle de l'élément III

La pression partielle de l'élément III détermine la vitesse de croissance du matériau épitaxié, qui a une influence sur l'évolution des nuclei à la surface du substrat ; les considérations qui suivent sont strictement cinétiques. Il existe une compétition entre deux phénomènes, que sont

d'une part la naissance de nouveaux nuclei métastables par appariement d'adatoms et l'alimentation des nuclei déjà présents à la surface par les adatoms. Si ce dernier mécanisme l'emporte, typiquement pour des vitesses de croissance faibles, et donc de grandes longueurs de diffusion, la densité des nuclei est abaissée. Pour les fortes vitesses de croissance, c'est le premier mécanisme qui est activé [Sagnes98, Nakata00]. Aussi, la densité des boîtes quantiques augmente avec la vitesse de croissance (figure 1.2).



**Figure 1.2** Evolution de la densité de boîtes quantiques InAs/GaAs avec la vitesse de croissance [Alloing05]

Ainsi, B. Alloing *et al.* ont réussi à atteindre de faibles densités ( $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) en faisant croître les boîtes quantiques à une très faible vitesse, inférieure à  $0.002 \text{ MC.s}^{-1}$  (figure 1.2).

## B. La morphologie de surface

### 1. Epitaxie sur une surface structurée

Les points de vue cinétique et thermodynamique vont dans ce cas conduire à des mécanismes de nucléation différents, abondant cependant dans le même sens. Structurer le substrat, ou utiliser des substrats vicinaux va diriger les adatoms en surface. En effet, il existe une barrière d'énergie en bord de marche atomique ; cette barrière induit un confinement des adatoms qui vont de manière préférentielle alimenter les nuclei proches de ces aspérités. Ce mécanisme conduit à l'organisation spontanée des boîtes quantiques suivant les marches atomiques [Bortoleto03] (ici dans le système InAs/InP).

Nous décrirons plus en détail les répercussions qu'a la structuration de surface sur la croissance des boîtes quantiques dans le chapitre 3. Nous verrons notamment que l'on peut distinguer plusieurs régimes de croissance selon la longueur de diffusion des adatoms d'élément III à la surface du substrat.

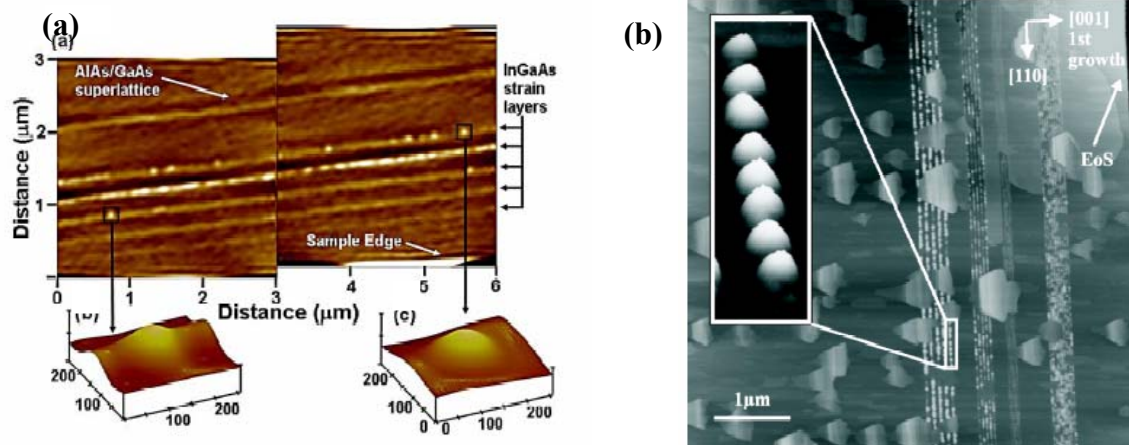
### 2. Composition de la couche en surface

Le potentiel chimique, la reconstruction et la rugosité de la surface dépendent de sa composition. Ainsi, la longueur de diffusion des adatoms ainsi que la stabilité de nuclei à la surface peuvent varier en fonction de la nature de la couche superficielle du substrat.

Bauer *et al.* [Bauer04] font état de l'alignement de boîtes le long d'un super réseau de AlAs/GaAs. Dans le cadre de ces travaux, ils font croître dans un premier temps une série de puits quantiques GaAlAs/GaAs de concentration en aluminium différente, puis clivent le

substrat ainsi obtenu sous ultravide. Ils reprennent ensuite la croissance des boîtes quantiques sur la tranche du substrat, donc sur le réseau de puits quantiques ; Comme les puits sont accordés aux mailles des barrières, cet arrangement peut s'expliquer en termes de longueur de diffusion des adatoms sur ces matériaux. En effet, la longueur de diffusion des adatoms d'indium est beaucoup plus importante sur le GaAs [110] que sur l'AlAs [Ballet01], ce qui favorise la nucléation des boîtes quantiques dans ces régions riches en aluminium.

Des travaux équivalents ont été menés sur la tranche de puits de GaInAs [Wasserman04], qui mettent en évidence le fait que la nucléation se fait de manière préférentielle sur les puits qui contiennent davantage d'indium (figure 1.3).



**Figure 1.3** Image de MET et AFM montrant l'alignement des boîtes quantiques le long de puits quantiques clivés (a) GaInAs/GaAs et (b) AlAs/GaAs [Ballet01]

Ici, on ne peut pas distinguer le rôle de l'affinité chimique des adatoms d'indium avec les parties riches en indium des puits quantiques de celui d'une minimisation de contrainte, qui rendent tout deux plus favorable la chimisorption des dimères d'InAs au niveau des puits.

De même la densité des boîtes quantiques dépend de la composition de la couche GaInAs sur laquelle elles croissent d'après [Seravalli05] ; Seravalli et al. montrent en effet qu'elle diminue lorsque la fraction molaire d'indium de la couche inférieure augmente pour un même état de relaxation de cette couche ternaire. Ce résultat est à rapprocher de ce qui est exposé au prochain paragraphe. Cette couche inférieure permet la formation de boîtes plus grosses. Il faut toutefois noter que l'origine de cette tendance peut aussi s'expliquer en termes de relaxation de contrainte. En effet, les couches ternaires qui possèdent des compositions en indium élevées (<30%) ce qui est le cas dans cette étude, commencent à relaxer élastiquement par ondulation de surface ; ainsi, localement, le rayon de courbure de la couche est positif, et la différence de paramètre de maille est moins importante, ce qui peut favoriser l'accroissement du volume des boîtes et repousser l'épaisseur de relaxation plastique.

### III. Croissance de boîtes quantiques

Autant beaucoup d'aspects de la nucléation restent à élucider, autant la phase de croissance des boîtes quantiques est bien connue, tant en théorie qu'en pratique. Depuis dix ans, plusieurs équipes se sont penchées sur un fait inhérent à la croissance de type Stranski-Krastanov : la dispersion en taille des boîtes quantiques est faible, de l'ordre de 20% dans le cas général. Il existe par conséquent un équilibre thermodynamique qui définit la géométrie et

la taille finales des boîtes quantiques ; nous verrons dans ce paragraphe quels paramètres sont à prendre en compte pour décrire cet équilibre, et nous verrons comment faire varier ces paramètres pour obtenir des boîtes de géométrie et de composition diverses.

### A. Définition de l'équilibre d'une boîte quantique

La faible dispersion en taille des boîtes quantiques a donné beaucoup de fil à retordre aux théoriciens, qui ont échoué à maintes reprises dans leurs tentatives de trouver un modèle la décrivant avec fidélité.

L'intuition fait penser que l'énergie de relaxation de contrainte joue un rôle prépondérant dans le processus de croissance de ces nanostructures. En effet, au cours de la croissance de deux matériaux fortement désaccordés en maille, le gain en énergie que représente l'augmentation de surface par l'apparition de boîtes est moindre que celui occasionné par la relaxation de contrainte au sein du film bidimensionnel. Toutefois, si l'on ne considère que ce fait, en attribuant une contribution positive  $E \propto V^{2/3}$  pour l'augmentation de surface, et négative  $E \propto V$  pour l'énergie élastique, aucune solution ne converge vers une taille d'équilibre. Aussi a-t-on cherché du côté de la contribution élastique des boîtes environnantes [Shchukin95], ou de plateaux d'InAs comme précurseurs de nucléation [Priester95]. Ces modèles ne rendent pas compte exactement de l'expérience, et notamment de la maturation des îlots à laquelle nous consacrerons un paragraphe, qui montre que les boîtes sont métastables. Il a fallu attendre la publication de l'article de Wang *et al.* [Wang98] pour que soit formalisé le rôle constant et crucial des échanges de matière ente la couche de mouillage et les boîtes quantiques au cours de leur croissance. En prenant ce fait en considération, le gain total en énergie par unité de volume d'une boîte quantique suit la relation :

$$(1.2) \quad E_{tot} / V = \varepsilon_{bq}^{el} - \varepsilon_{film}^{el} + [S\gamma_f - a^2\gamma_{cm}(\theta_0)]/V + (1/n - a^2)[\gamma_{cm}(\theta) - \gamma_{cm}(\theta_0)]/V$$

Dans laquelle :

- $\varepsilon_{bq}^{el}$  et  $\varepsilon_{film}^{el}$  sont les énergies élastiques de la boîte quantique et du film bidimensionnel contraint
- $\gamma_f$  est l'énergie de surface des facettes des boîtes quantiques, et  $S$  leur surface
- $a^2$  est l'aire de base de la boîte quantique
- $n$  est la densité de boîtes quantiques
- $\gamma_{cm}(\theta)$  et  $\gamma_{cm}(\theta_0)$  sont les énergies respectives de la couche de mouillage pour des épaisseurs  $\theta$  et  $\theta_0$ .

Le troisième terme rend compte du changement d'énergie de surface dû à la morphologie de la boîte quantique, tandis que le quatrième décrit la variation d'énergie lors de la consommation de la couche de mouillage pour alimenter les boîtes quantiques. Les résultats de simulation montrent que l'on peut trouver un volume qui minimise l'énergie totale du système dans le cas InAs/GaAs. Il est de quelques dizaines de milliers d'atomes, ce qui est confirmé par l'expérience.

La quantité d'atomes que contient une boîte quantique a ainsi pu être estimée ; il nous faut à présent nous intéresser à l'arrangement de ces atomes, i.e. la géométrie des boîtes quantiques, ainsi qu'à leur composition chimique. Ces paramètres ont une influence capitale sur l'allure des fonctions d'ondes des porteurs confinés en leur sein.

## B. Morphologie d'une boîte quantique

### 1. Plans cristallographiques

La géométrie des boîtes quantiques est très sensible aux conditions de croissance ; preuve en est la myriade de travaux consacrés à l'étude des plans cristallins les délimitants, à priori contradictoires. Les premières observations faisaient état de « lentilles » mal définies, se basant sur des études de Microscopie en Transmission (MET) par la tranche de boîtes formées à 530°C [Leonard93] ; d'autres ont cependant affirmé très tôt que les boîtes formées à 500°C sont délimitées par des plans aux bas indices de Miller, entre {140} et {110} pour InAs/GaAs [Moison94]. Lee et al. ont quant à eux observé des facettes {136} autour de boîtes InAs/GaAs formées à 500°C [Lee98]. Les travaux de Saito et al. montrent qu'il existe en fait une taille pour laquelle le rapport de forme change. Le rapport  $h/d$  vaut environ 0,2 lorsque le diamètre de ces boîtes est au dessous de 35nm ; il passe à 0,3 au dessus de cette valeur. Ce changement de rapport de forme s'accompagne d'une transition des plans délimitant les boîtes, qui passent de {136} pour les plus petites à {110} pour les plus grosses [Saito99].

### 2. Symétrie

La forme des boîtes dépend de la balance entre les mécanismes cinétiques et thermodynamiques. La cinétique de la croissance favorise l'allongement des boîtes quantiques suivant la direction [1-10]. En effet, la progression des adatoms sur la surface est plus aisée suivant certaines directions cristallographiques, du fait de leur interaction avec les dimères de la surface reconstruite [Kley97]. Néanmoins, ce fait entre en compétition avec l'énergie élastique accumulée par la boîte quantique, qui tend au contraire à la rendre symétrique. La symétrie des boîtes nous intéresse particulièrement pour des raisons qui seront étayées dans le second chapitre ; les états excitoniques optiquement actifs ne sont en effet pas dégénérés dans un système de symétrie  $D_{2v}$  [Kammerer04].

Pour les systèmes à faible désaccord paramétrique de maille, l'anisotropie de diffusion l'emporte ; les boîtes sont allongées, comme dans le système InAs/InP désaccordé de 3%. Plus le désaccord paramétrique est important, plus les boîtes sont symétriques.

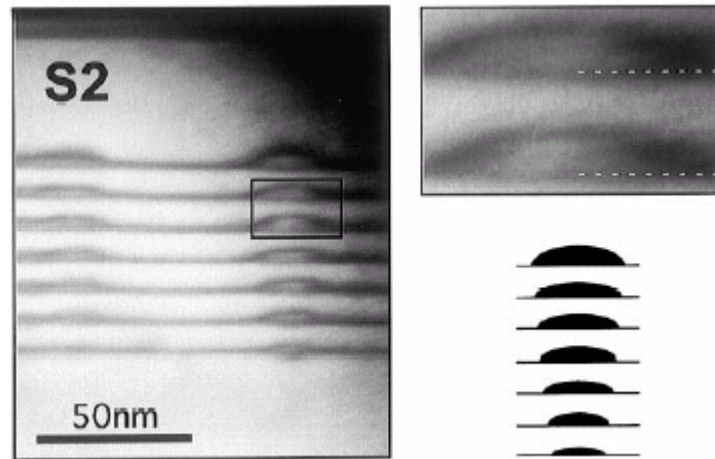
Les boîtes quantiques InAs/GaAs que nous avons fait croître à une température et une vitesse relativement basses de 480°C et de  $0,05MC.s^{-1}$ , dont l'épaisseur critique de transition 2D-3D a été dépassée de 10% ont été observées en MET en vue plane et par la tranche au CEMES-CNRS de Toulouse. Les clichés réalisés ont permis de statuer sur la forme de la base des boîtes, qui est symétrique en première approximation (cf figure 1-25), a priori du fait du fort désaccord entre l'InAs et le GaAs de 7%. Cette symétrisation de la forme des boîtes rend ce système intéressant pour les applications des boîtes quantiques.

### 3. Volume

L'équation (1.2) permet d'établir un volume d'équilibre grâce à l'étude des contributions de l'ensemble des paramètres thermodynamiques entrant en jeu lors de la croissance des boîtes quantiques. Etudions l'évolution de ce volume avec les paramètres intervenant dans l'équation (1.2) dans un premier temps ; nous définirons ensuite les paramètres cinétiques complémentaires devant être pris en compte.

Les premiers termes de l'équation (1.2)  $\varepsilon_{film}^{el}$  et  $\varepsilon_{bq}^{el}$  dépendent de la composition de la couche superficielle sur laquelle vont croître les boîtes quantiques. Dans cette simulation, une couche de GaAs d'épaisseur infinie a été considérée. Si l'on enrichit cette couche en indium,

l'énergie de surface tend à augmenter ; d'autre part, le désaccord paramétrique de maille entre l'InAs et le GaInAs diminuant, l'énergie élastique de la boîte a tendance à diminuer. Le volume d'équilibre aura tendance à augmenter, ce qui rejoindrait les observations de Seravalli et al. [Seravalli05] pour les croissances de boîtes InAs effectuées sur substrat métamorphique (couche GaInAs/GaAs épaisse et relaxée intentionnellement (cf paragraphe suivant). Dans ce cas, la contribution de la contrainte du puits de GaInAs est à ajouter au terme  $\varepsilon_{film}^{el}$  de l'équation (1.2), et le volume d'équilibre aura tendance de même à augmenter. C'est ce mécanisme qui conduit les boîtes à grossir au fur et à mesure qu'on les empile de manière cohérente [Legrand99]; la relaxation progressive des contraintes induit une augmentation de la taille des boîtes quantiques (figure 1.4).



**Figure 1.4** Image MET en coupe illustrant l'empilement cohérent de boîtes quantiques SiGe/Si et son rôle sur l'évolution de leur taille [Legrand99]

En exploitant de manière astucieuse le fait qu'une boîte enterrée peut provoquer un site préférentiel de nucléation pour la boîte du plan suivant, on peut découpler la taille des boîtes de leur densité. Ces deux grandeurs sont reliées par une loi dite d'échelle en première approximation, lorsque les sites de nucléation sont aléatoires [Ebiko99]. En revanche, en faisant croître un premier plan de boîtes quantiques, on impose la densité de boîtes sur le plan suivant, indépendamment de la taille de ces dernières, que l'on peut ainsi ajuster avec la quantité de matière déposée [Mukhamentzhanov98].

Les paramètres d'ordre cinétique jouent aussi un rôle crucial sur le volume d'équilibre des boîtes quantiques. Nous avons vu précédemment que la longueur de diffusion des adatoms d'indium à la surface influence la densité de ces dernières ; par la loi d'échelle citée ci-dessus, nous pouvons déduire que leur taille dépend aussi de cette longueur de diffusion. Une analyse plus poussée de Joyce et al. [Joyce00] met en relation la taille et la composition des boîtes quantiques avec leur vitesse de croissance. On constate que la taille diminue et que la fraction molaire en gallium des boîtes augmente avec ce paramètre. L'explication avancée par Koduvely et al. est le détachement des atomes d'indium des boîtes, sous l'effet de la contrainte [Koduvely99]. Simultanément, la barrière énergétique d'échange de matière entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage diminue quand la densité de boîtes quantiques augmente. Cet effet conduit donc à un enrichissement des boîtes en gallium, du fait de la concentration en gallium plus élevée dans la couche de mouillage, comme nous le développons dans le paragraphe suivant. Il semblerait toutefois que le premier mécanisme de détachement d'atomes de la boîte soit plus important puisque la taille diminue malgré l'apport supplémentaire de gallium.



#### 4. Composition

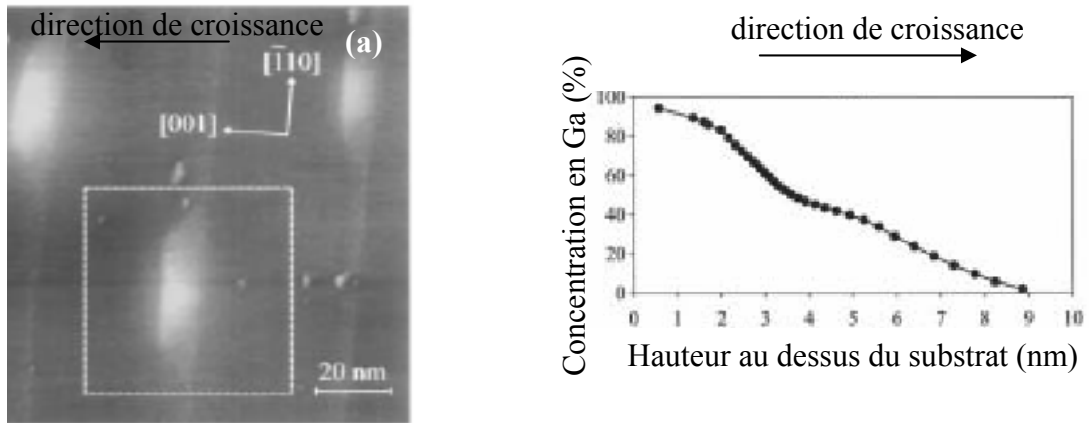
Lorsque l'on mesure le volume total des boîtes quantiques et de la couche de mouillage, on s'aperçoit qu'il est beaucoup plus important que le volume correspondant à la quantité d'InAs que l'on est censé avoir déposée. C'est la preuve directe des effets d'alliages, i.e. de la participation des atomes de gallium du substrat et de la couche de mouillage à la formation des boîtes. Or la composition des boîtes est un paramètre important car la hauteur des barrières de confinement ainsi que les niveaux d'énergie des porteurs qui y sont confinés en dépendent. Ce paragraphe aborde le problème de l'alliage par deux voies distinctes. Dans un premier temps, nous considérons une répartition homogène de la matière dans les boîtes en étudiant les effets de la croissance sur la fraction molaire moyenne de gallium qui y est incorporée. Cette étude est valable en première approximation car, pour de faibles gradients de composition, la densité de probabilité de présence des porteurs peut être considérée comme étant homogène dans toute la boîte. Dans un deuxième temps, nous aborderons le problème de la répartition de la matière au sein de ces nanostructures, pertinente pour de forts gradients de composition.

Il est donc erroné de considérer que les boîtes quantiques ne contiennent que de l'InAs, quand bien même l'on ne dépose comme élément III pendant leur croissance que de l'indium. Nous avons considéré dans le paragraphe précédent l'influence de la vitesse de croissance sur la taille des boîtes quantiques ; nous avons vu notamment que la taille des boîtes diminue quand la vitesse de croissance augmente, ou plutôt quand la densité de boîtes augmente sous l'effet de la diminution de la longueur de diffusion de l'indium. La raison évoquée était que les atomes d'indium quittent les boîtes pour aller dans la couche de mouillage ; or ce simple détachement ne rend pas compte du changement de composition des boîtes avec la vitesse de dépôt. En effet, ces dernières s'enrichissent de gallium quand les vitesses de croissance augmentent. Pour expliquer ce fait, il faut considérer dans un premier temps la diffusion importante du gallium dans la couche de mouillage, qui s'ajoute aux effets de ségrégation. Cette couche de mouillage est en fait de composition variable suivant les conditions de croissance, allant de  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  à  $\text{In}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{As}$  [Belk97]. On peut alors se tourner vers les travaux de Tersoff et ses calculs d'énergie libre [Tersoff98] qui montrent les effets de l'alliage de la couche de mouillage sur la composition des boîtes. La couche de mouillage d' $\text{In}_{0,67}\text{Ga}_{0,33}\text{As}$  considérée dans ses travaux conduit à une composition à l'équilibre autour d' $\text{In}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  pour les boîtes quantiques. Ceci implique un transport de matière de la couche de mouillage vers les boîtes.

La barrière énergétique d'échange diminuant avec la densité des boîtes, donc indirectement avec la vitesse de croissance, la couche de mouillage, et partant les boîtes, seront donc plus riches en gallium pour les fortes vitesses de croissance, ce qui confirme les résultats de Joyce et al. [Joyce00].

Au sein même de la boîte, les gradients de composition peuvent être importants. L'indium se retrouve en grande proportion dans l'apex des boîtes, et en très petite concentration à leur base. Des travaux d'analyse qualitative puis quantitative de la répartition de l'indium ont pu être réalisés récemment [Lemaître04, Bruls02, Walther01, Kegel00, Liu00]. Tous soulignent le gradient de composition vertical : de la base, riche en gallium, au sommet, riche en indium. D'une manière plus précise, la figure 1.5 nous renseigne sur la répartition de l'indium dans une boîte ; (a) et (b) mettent en exergue son inhomogénéité grâce à l'étude en STM par la tranche d'une couche de  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{As}$  épitaxiée sur du GaAs. On retrouve leur allure caractéristique de pyramide tronquée, l'apex se dissolvant lors de l'étape de capping.

(b)



**Figure 1.5 Répartition de l’indium dans les boîtes ; étude qualitative par STM sur la tranche dans le plan [110] (a) [Liu00] et quantitative sur le gradient vertical (b) [Kegel00]**

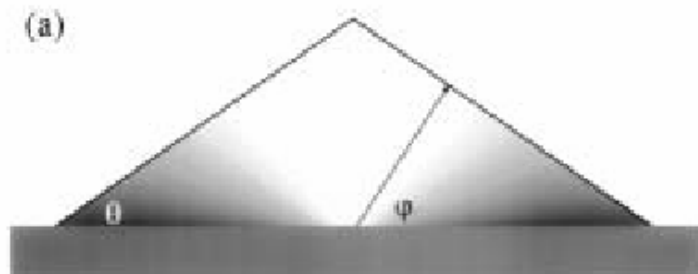
La raison de cette répartition en triangle inversé est donnée dans [Liu00]. Liu *et al.* y considèrent que la géométrie de la boîte est prédéfinie. Ils négligent aussi les phénomènes de ségrégation ou d’interdiffusion. Ainsi, la composition dépend directement de la répartition des contraintes dans le plan d’incorporation. Cette répartition des contraintes sera étudiée en détail plus loin ; néanmoins, en première approximation, elle est de la forme

$$(1.3) \quad \varepsilon = \bar{\varepsilon} - s \ln(\alpha^2 - 1)$$

Ici  $\varepsilon$  représente la déformation,  $\bar{\varepsilon}$  la déformation dans une couche plane qui aurait la composition moyenne,  $s = \tan \theta$  la pente de la facette, et  $\alpha = 1 + \tan \varphi \cot \theta$ , les angles  $\varphi$  et  $\theta$  étant illustrés figure 1.6. La composition d’équilibre s’obtient alors en estimant que la différence de potentiel chimique entre les deux constituants est constante sur la surface de la boîte, ce qui revient à écrire

$$(1.4) \quad c = \bar{c} + \lambda s \ln(\alpha^2 - 1)$$

Les résultats des profils de concentration sont représentés dans la figure 1.6. Ils rendent bien compte de la répartition de l’indium dans les boîtes.



**Figure 1.6 Simulation de la répartition de l’indium dans les boîtes (blanc, riche en indium ; noir, riche en gallium) [Liu00]**



## IV. Effets de post-croissance

Les boîtes quantiques peuvent être modifiées après avoir été formées. Les effets peuvent avoir des conséquences majeures sur l'allure des nanostructures comme en témoignent les travaux de Carlin [Carlin91, Zhang99], qui a montré que l'on pouvait à partir d'une couche bidimensionnelle de GaInAs obtenir des îlots dont la géométrie dépend du temps et de la température de maturation. Ces modifications peuvent intervenir avant leur recouvrement si le laps de temps entre la fin de la croissance et le début du dépôt du matériau suivant est suffisamment long ; on parle alors d'interruptions de croissance, bien maîtrisées dans le cas général. Par contre, la géométrie et la composition des boîtes sont modifiées pendant le recouvrement, ce qui peut être involontaire. La maîtrise de ces modifications passe par une étude approfondie de l'influence des paramètres de croissance sur cette phase critique.

### A. Effets de l'interruption de croissance : la maturation d'Ostwald

L'observation de la luminescence de boîtes quantiques pour divers temps d'interruption de croissance après leur formation nous renseigne sur la nature des phénomènes qui conduisent à leur maturation. Trois effets majeurs peuvent être mis en exergue :

- D'une part, l'intensité intégrée de leur spectre d'émission décroît avec l'interruption ;
- D'autre part, le spectre d'émission est décalé vers le rouge au fur et à mesure de l'interruption ;
- Enfin, la luminescence de la couche de mouillage reste identique avec l'interruption.

L'intensité de la luminescence des boîtes suit leur densité [Pötschke01]. La décroissance de l'intensité de luminescence peut donc être associée à une diminution de la densité des boîtes. D'autre part, comme nous le verrons par la suite, l'énergie d'émission des boîtes est inversement proportionnelle à leur taille. Ainsi, le décalage vers le rouge témoigne de l'augmentation moyenne de la taille des boîtes quantiques. Enfin, la couche de mouillage ne participe pas au phénomène de maturation, car ni sa composition, ni son épaisseur ne change.

En 1900, Ostwald prédit l'évolution de la taille d'une particule subissant l'effet de Gibbs-Thomson [Ostwald00, Thomson71, Gibbs76]. Chakraverty étend dans les années 1960 ce modèle à l'évolution de particules sur une surface, se rapprochant ainsi des objets que l'on étudie [Chakraverty67]. Il prédit notamment que la taille des particules varie de la manière suivante :

$$(1.5) \quad \frac{dr}{dt} = \frac{\beta(T)}{r^2} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right)$$

Il existerait par conséquent une taille critique  $r_c$  en dessous de laquelle les particules seraient consommées, et au dessus de laquelle elles grossiraient. Ce phénomène est appelé la maturation d'Ostwald. Les modèles basés sur ce concept stipulent que la probabilité de détachement d'un atome ou d'un dimère dépend du rayon de courbure de la particule. Compte tenu de la géométrie des boîtes, dont le plus souvent les facettes sont planaires, il paraît difficile de leur appliquer de tels modèles. C'est pourquoi Kamins *et al.* ont proposé que les atomes s'arrachent de manière préférentielle aux arêtes des boîtes, et que la probabilité d'arrachage dépende de l'angle des facettes [Kamins98].

Toutefois, on peut reprocher à cette loi de ne décrire l'évolution que d'une boîte isolée ; les travaux de Shchukin *et al.* ont montré l'influence que pouvaient avoir les contraintes locales induites par les boîtes environnantes [Shchukin95]. Dans des cas extrêmes de forte densité, elle peut conduire à la fusion de boîtes entre elles [Jesson04]. Ce n'est pas le cas pour des concentrations usuelles dans le système InAs/GaAs pour lesquelles ces forces sont répulsives ; elles ont alors tendance à favoriser la maturation d'Ostwald [Shchukin03]. Ces lois rendent bien compte de l'expérience : pendant l'interruption de croissance, les atomes ont tendance à quitter les petites boîtes dont le rayon est inférieur à  $r_c$  pour venir alimenter celles dont le rayon est supérieur à  $r_c$ . Il s'ensuit un accroissement de la taille moyenne des boîtes, et une homogénéisation de leur taille. La morphologie de la couche a une influence sur l'évolution des boîtes pendant l'arrêt de croissance.

## B. Effets dus au recouvrement

Le recouvrement peut induire des changements importants de la structure des boîtes quantiques. Les deux mécanismes principaux qui interviennent lors de cette étape sont la ségrégation et la diffusion de l'indium dans la matrice. Ils varient suivant les conditions dans lesquelles s'effectue ce recouvrement, et nous verrons dans ce paragraphe comment ils peuvent être mis à profit pour moduler la composition des boîtes, ou homogénéiser leur taille.

### 1. Recouvrement par du GaAs

Le simple recouvrement par du GaAs modifie la géométrie et la composition des boîtes de manière importante. Ces changements ont une influence sur la luminescence et les états électroniques des structures, c'est pourquoi il est primordial de bien maîtriser cette étape de la croissance.

La redistribution de l'indium lors de la phase de recouvrement est due au gradient du potentiel chimique de surface, qui suit la relation [Srolovitz89]

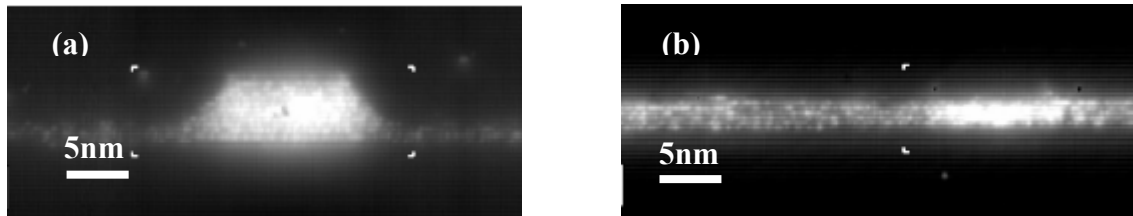
$$(1.6) \quad \mu^{In}(r) = \mu_0^{In} + \Omega E_s(r) + \gamma \Omega \kappa(r)$$

Dans laquelle  $\mu_0^{In}$  est le potentiel chimique des adatoms d'indium sur une surface non contrainte,  $E_s(r)$  est la contribution de l'énergie de surface,  $\Omega$  étant le volume atomique, et  $\gamma$  l'énergie de surface par unité d'aire,  $\kappa(r)$  étant la courbure de la surface. Il est entendu que l'indium a tendance à quitter la boîte si ce potentiel chimique  $\mu^{In}(r)$  devient grand.

Les atomes de gallium suivent la même relation ; leur chimisorption, sous forme de dimères de GaAs, dépend ainsi des facteurs qui interviennent dans l'équation (1.6). On observe de ce fait une zone de déplétion en gallium en haut de la boîte.

Durant le dépôt des premières monocouches de GaAs, on observe un changement local de reconstruction de surface qui passe de (2\*4) à (1\*3), ce qui est le signe d'effets d'alliages du gallium dans la couche de mouillage [Belk97]. Des travaux de modélisation ont montré que l'apex des îlots est totalement relaxé [Spencer01], le terme  $E_s(r)$  y est donc grand, et c'est la raison pour laquelle le gallium ne s'y dépose pas dans un premier temps. On observe alors une zone de déplétion au centre de la boîte. Ce n'est que lorsque le GaAs a dépassé l'îlot que les adatoms de gallium se déposent sur l'apex ; en effet le troisième terme  $\gamma \Omega \kappa(r)$  diminue car le rayon de courbure de la surface diminue, alors que les autres termes demeurent constants en première approximation [Garcia97]. L'apex est dissout dans le GaAs ; les effets de la

ségrégation induisent la formation d'une cheminée relativement riche en indium au dessus des boîtes [Gong04]. Par ailleurs, la progression des adatoms sur le GaInAs est très anisotrope [Penev04]; les boîtes, sous l'effet de l'action conjuguée des effets d'alliage et de ségrégation, s'allongent suivant la direction [1-10] [Joyce01]. Ces deux effets dépendant fortement de la température, il n'est pas surprenant que cette dernière joue un rôle prépondérant durant la phase de recouvrement. Cette dépendance est illustrée en STM par la tranche (figure 1.7) [Gong04].



*Figure 1.7 Images STM par la tranche de boîtes quantiques InAs/GaAs recouvertes à 300°C (a) et 500°C (b) [Gong04]*

## 2. Recouvrement par une couche d'AlAs

Les premières études du recouvrement de boîtes quantiques ont été effectuées avec de l'AlAs car il est un excellent marqueur pour les observations en MET [Xie94]. Les auteurs n'avaient alors pas tenu compte de l'influence de cette couche sur la croissance ; pourtant, l'AlAs diminue la longueur de diffusion des adatoms en surface tout comme il constitue une barrière de diffusion des atomes dans le cristal. Les effets évoqués dans le paragraphe précédent sont donc atténués, et la géométrie des boîtes quantiques est moins altérée par le recouvrement. Notamment, le gallium diffusant beaucoup moins dans la boîte, son volume ne diminue donc pas autant que lorsqu'on la recouvre de GaAs. Cette possibilité est utilisée pour augmenter l'épaisseur des boîtes quantiques par croissance alternée AlAs/InAs [Tokranov03].

## 3. Recouvrement par une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Le recouvrement par une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  diffère de celui par du GaAs en ce sens que la différence de paramètre de maille entre l'InAs et le ternaire peut être modulée en changeant la fraction molaire  $x$ . L'accord de maille est par conséquent plus ou moins important suivant  $x$  ; cela se traduit par l'introduction d'un terme dans l'équation (1.6), qui devient [Ledentsov96]

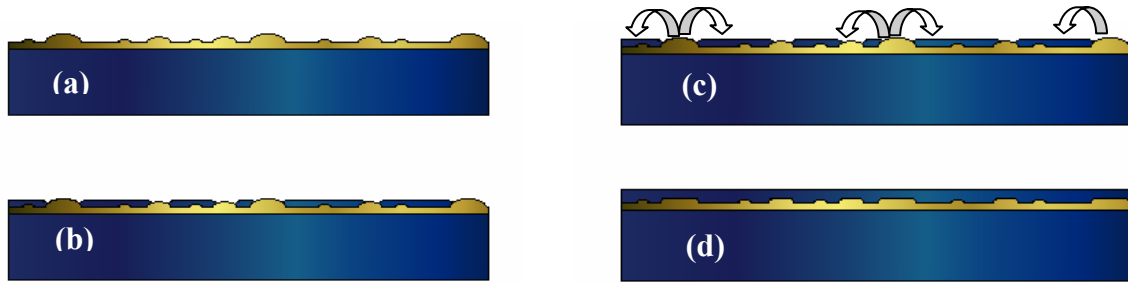
$$(1.7) \quad \mu^{\text{In}}(r) = \mu_0^{\text{In}} + \Omega E_s + \gamma \Omega \kappa(r) - \frac{\zeta \Omega \vartheta(r)}{a}$$

où  $\zeta$  est le bénéfice énergétique que l'on tire de la formation d'une deuxième couche de mouillage sur la couche d'InGaAs,  $a$  est le paramètre de maille, et  $\vartheta(r)$  un paramètre qui vaut 1 sur la surface d'InGaAs, et 0 sur la surface d'InAs. Le potentiel chimique  $\mu^{\text{In}}(r)$  est abaissé par ce nouveau terme ; de plus, la boîte est moins contrainte sur les bords par le dépôt du ternaire ; l'énergie de surface  $E_s$  augmente moins rapidement avec la quantité de matière déposée que dans le cas du dépôt de GaAs. Ce sont les raisons pour lesquelles les atomes d'indium sont plus stables que lors d'un recouvrement par du GaAs pur, et que la géométrie de la boîte en est moins affectée. Les boîtes recouvertes d'un ternaire InGaAs sont plus

grosses et plus pures en indium; nous en découvrirons les conséquences sur l'allure des fonctions d'onde des porteurs qui y sont confinés ainsi que sur la luminescence de ces structures plus loin dans ce chapitre.

#### 4. Recouvrement par du GaAs puis arrêt de croissance : nivellation des boîtes

Il est possible de rendre la hauteur des boîtes plus homogène en arrêtant la croissance après les avoir partiellement recouvertes de GaAs. Il est à noter que cette technique a tout d'abord été développée dans le système InAs/InP [Paranthoën01].



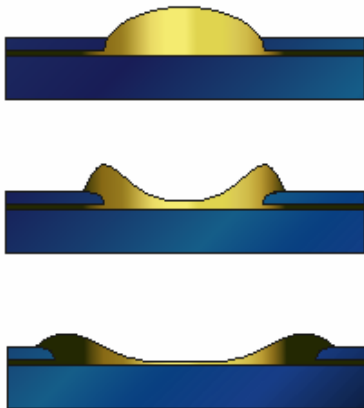
**Figure 1.8** *Technique du double recouvrement. Après leur croissance (a), les boîtes sont partiellement recouvertes de GaAs (b), puis un arrêt de croissance est appliqué (c), arrêt pendant lequel l'indium des plus grosses boîtes est désorbé. La structure est alors recouverte (d)*

Une illustration de la technique est donnée en figure 1.8. Nous avons vu plus haut que l'apex n'est pas recouvert par le GaAs dans un premier temps. Les petites boîtes sont recouvertes en premier lieu. En effet, plus les boîtes sont grosses, plus l'apex sera relaxé, et donc moins le site sera favorable à la croissance du GaAs. Si l'on arrête la croissance du GaAs juste alors que les petites viennent d'être entièrement recouvertes, les plus grosses boîtes ne seront donc que partiellement recouvertes. Si l'on se met alors dans des conditions de température et de pression favorables à la désorption de l'indium, l'indium de l'apex des grosses boîtes aura tendance à être désorbé, conduisant à une réduction de leur hauteur, et donc à une uniformisation globale de ce paramètre important. Nous verrons en effet plus tard que le confinement des porteurs est plus fort suivant l'axe de croissance ; en conséquence, c'est la hauteur des boîtes qui influence le plus l'énergie des porteurs confinés, et donc la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques. Cette technique permet donc de resserrer leur spectre d'émission.

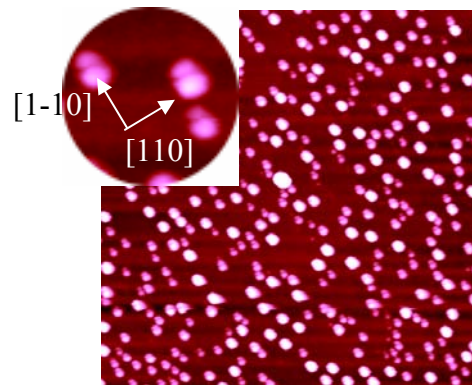
#### 5. Des anneaux aux chameaux quantiques

On peut pousser encore plus loin la modification de la géométrie des boîtes lors de ces arrêts. En 1997, Garcia *et al.* ont étudié l'évolution de la géométrie de boîtes partiellement recouvertes de GaAs en fonction du temps pendant lequel la croissance avait été interrompue [Garcia97]. Ils ont notamment découvert que dans certaines conditions, la matière s'organisait en anneaux, baptisés alors « anneaux quantiques ». Ces anneaux sont le fruit de la diffusion de l'indium dans le GaAs en périphérie de la boîte pendant l'arrêt de croissance ; or, le ternaire ayant une température d'évaporation plus importante que l'indium, on peut trouver une température intermédiaire pour laquelle l'indium pur du centre de la structure est totalement désorbé, alors que le ternaire en périphérie demeure (figure 1.9). Ces structures à anneaux de basse dimensionnalité possèdent des propriétés d'émission du même type que les boîtes

classiques, qui peuvent être obtenues dans des conditions très reproductibles. Ils peuvent être utilisés dans les diodes laser [Granados03A].



*Figure 1.9* Principe de formation d'un anneau quantique



*Figure 1.10* Image AFM de chameaux quantiques que nous avons obtenus

Nous avons vu plus haut que la diffusion des adatoms sur une surface de GaInAs est très anisotrope ; elle est plus longue suivant la direction [1-10]. C'est pourquoi, si l'on laisse évoluer la structure plus longtemps, l'anneau finit par se scinder en deux parties dans le plan. Deux bosses apparaissent alors ; elles sont caractéristiques des « chameaux quantiques » [Granados03]. Nous verrons par la suite que la luminescence de telles structures est affectée par la grande proportion de GaAs qu'elles contiennent ; leur émission est très décalée vers le bleu par rapport aux boîtes quantiques classiques. De plus, en ajustant le temps d'arrêt de croissance, on peut définir la distance séparant les deux boîtes, pour étudier notamment leur couplage électronique dans le plan.

**Mode opératoire :** Pour obtenir les nanostructures présentées en figure 1.10, nous avons déposé un plan de boîtes quantiques à 0,05MC/s, pour une température de substrat de 520°C. 2nm de GaAs ont ensuite été déposés ; le substrat a ensuite été porté à 540°C pendant 1mn sous pression partielle d'arsenic de  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr. Le substrat est ensuite refroidi aussi vite que possible pour limiter les effets de la diffusion pendant cette étape, soit environ 100°C/mn, sous fort flux d'arsenic.

### C. Recuit après couverture des boîtes

Le recuit favorise l'échange de matière entre les boîtes quantiques et le substrat. Ce phénomène est bien maîtrisé, il permet d'enrichir les boîtes quantiques en gallium pour décaler vers le bleu leur luminescence sans élargir de manière significative leur distribution en taille. Il est gouverné par la relation [Malik97] :

$$(1.8) \quad D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Trois paramètres interviennent dans cette relation. D'une part, le phénomène dépend fortement de la température. D'autre part, il existe une énergie d'activation qui dépend entre autres de la contrainte de l'environnement immédiat de la boîte, donc de sa composition et de sa géométrie. Enfin, le coefficient  $D_0$  dépend de la nature des matériaux dans lesquels

l'indium et le gallium diffusent. Ce formalisme nous permet de prédire l'évolution des boîtes quantiques en fonction de la température et de la durée du recuit.

La barrière de diffusion  $E$  est inversement proportionnelle à la contrainte accumulée dans les boîtes, qui dépend elle-même de leur taille ; la diffusion des matériaux est donc plus importante dans les grosses boîtes que dans les petites. Or, comme nous le verrons par la suite, l'énergie de la bande interdite des boîtes quantiques varie avec leur taille et leur composition. Les grosses boîtes ont une bande interdite plus petite. Compte tenu du fait que la diffusion est plus importante pour les grosses boîtes, l'augmentation de leur bande interdite, provoquée par la diffusion de gallium, est plus importante que pour les plus petites ; leur bande interdite se décale vers celle des petites boîtes, et la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission des boîtes quantiques s'en trouve ainsi rétrécie.

Les effets plus fins du recuit sur la géométrie même des boîtes peuvent être prédits en considérant comme au (i) que la diffusion suit les champs de contraintes. La diffusion est plus importante dans le plan que suivant l'axe de croissance, si nous considérons les résultats du paragraphe précédent consacré à la répartition des contraintes dans les boîtes. Par conséquent, le rapport de forme  $\frac{h}{d}$  diminue avec le recuit.

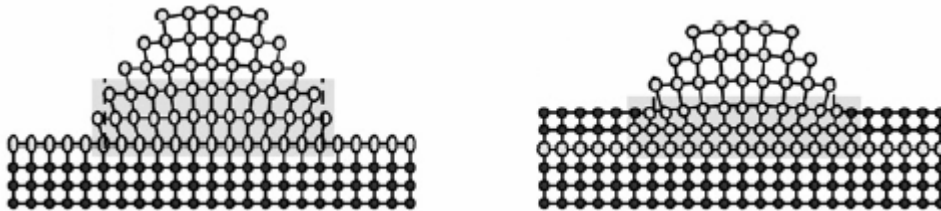
La diffusion dépend aussi du gradient de concentration des espèces dans le cristal. Elle devient négligeable lorsque le profil est devenu gaussien, ce qui induit une saturation de ses effets avec le temps de recuit.

Enfin, des études avaient montré que les effets du recuit sur des puits GaAs/GaAlAs sont plus importants si l'échantillon recuit est recouvert de SiO<sub>2</sub> [Pépin 96]. Cette influence a été confirmée pour les boîtes [Perret00]. Ce phénomène est à mettre au compte de deux effets : d'une part, la couche de SiO<sub>2</sub> contraint le substrat sur lequel elle est déposée, ce qui favorise la diffusion de l'indium dans la structure. D'autre part, le dépôt d'une telle couche crée des lacunes à l'interface avec le GaAs. Les atomes de gallium proches de l'interface, pour des raisons énergétiques, ont tendance à venir occuper ces sites, laissant à leur tour des lacunes plus proches des boîtes quantiques. De ce fait, la diffusion est rendue plus aisée dans la région des boîtes quantiques, si toutefois elle n'est pas trop éloignée de la surface. La couche de SiO<sub>2</sub> a aussi le mérite de limiter la désorption de l'arsenic qui rend la surface rugueuse.

## V. Répartition des contraintes

Les boîtes quantiques se forment lors de l'épitaxie d'InAs/GaAs grâce aux contraintes induites par le fort désaccord de maille entre l'InAs et le GaAs (7%). Ces contraintes, toujours présentes lorsque les boîtes sont recouvertes, influencent de manière importante leur structure électronique, ainsi que leurs propriétés optiques car elles modifient l'allure des fonctions d'onde des porteurs confinés. Les contraintes dans les boîtes peuvent être décomposées en une composante hydrostatique et uniaxiale (axe de croissance). En première approximation, la contrainte hydrostatique, associée à une déformation isotrope notée  $\varepsilon_h = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ , modifie l'écart énergétique entre les bandes de valence et de conduction [Pikus1960] [Coli02], alors que la contrainte uniaxiale, associée à une déformation anisotrope  $\varepsilon_b = \varepsilon_{zz} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$ , lève la dégénérescence de la bande de valence [O'Reilly89]. Cette contrainte biaxiale aboutit dans le cas d'une couche continue et d'une croissance métamorphique à une déformation tétragonale. Pour les boîtes quantiques, la déformation sera plus complexe. Il sera important de connaître l'amplitude et la répartition des déformations au sein des boîtes, ainsi que dans leur environnement proche qui auront un rôle direct sur les propriétés optiques des boîtes. Nous y consacrons un paragraphe qui s'articule autour de deux points : l'étude d'une boîte quantique d'InAs pur avant et après l'avoir recouverte de GaAs d'une part, puis les effets d'alliage dans la relaxation des contraintes d'autre part.

D'une manière qualitative, nous pouvons décrire *a priori* la nature des contraintes dans les boîtes quantiques ; en effet, le paramètre de maille de l'InAs étant plus grand que celui du GaAs, la déformation du réseau d'atomes peut être représentée schématiquement comme il suit en figure 1.11.

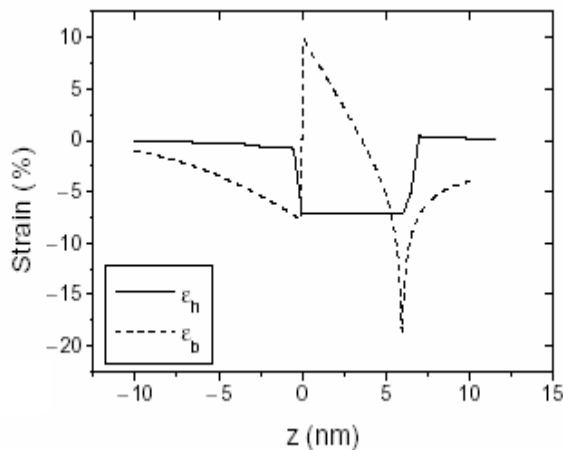


**Figure 1.11** *Allure du réseau cristallin d'une boîte quantique avant et pendant la couverture de GaAs [Songmuang03]*

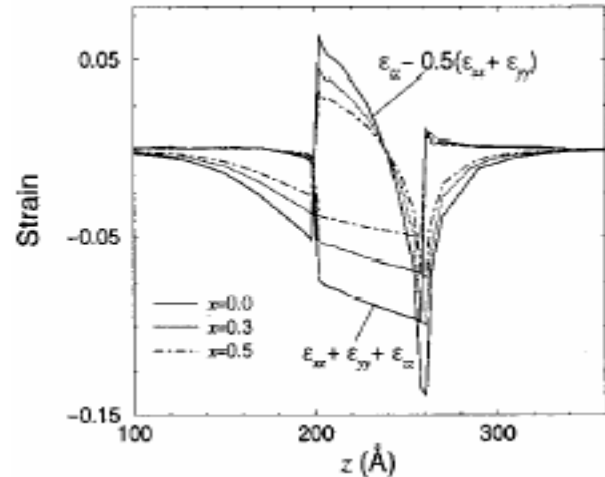
A la base de la boîte, l'InAs qui tend à épouser le paramètre de maille du GaAs ; les déformations  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$  sont donc en compression, alors que la déformation  $\varepsilon_{zz}$  tend à être en tension pour conserver le volume initial de la maille cristalline. Enfin, l'apex de la boîte est totalement relaxé, et le paramètre de maille du matériau est celui de l'InAs non contraint en première approximation.

Au fur et à mesure que l'on recouvre la boîte de GaAs, le réseau cristallin au sein de la boîte épouse le réseau non contraint de GaAs. Par conséquent,  $\varepsilon_{zz}$  redevient négative, et la boîte est alors une zone de compression hydrostatique. L'énergie de la bande interdite de l'InAs s'en retrouve décalée vers le bleu.

D'une manière plus quantitative, les travaux de Stoleru *et al.* nous permettent d'évaluer précisément la répartition des déformations dans une boîte quantique totalement recouverte (figure 1.12) [Stoleru02].



**Figure 1.12** Répartition des déformations  $\varepsilon_b$  et  $\varepsilon_h$  dans une boîte quantique et son environnement proche



**Figure 1.13** Variation des déformations  $\varepsilon_b$  et  $\varepsilon_h$  avec la fraction  $x$  de GaAs dans la boîte quantique

Faisons maintenant varier la taille et la composition de la boîte considérée. Les déformations  $\varepsilon_b$  et  $\varepsilon_h$  varient très peu avec le volume de la boîte ; par contre, elles dépendent fortement de sa composition, comme le montre la figure 1.13 [Califano02].

Pour illustrer le fait que la contrainte est modifiée dans un environnement relativement proche des boîtes quantiques, reprenons le processus d'empilement cohérent de boîtes quantiques évoqué plus haut. Nous n'avons pas détaillé les mécanismes qui conduisent à cet alignement vertical, qui a été souvent étudié [Xie95, Tersoff96, Solomon96]. Trois explications reviennent de manière récurrente [Priester01] :

- La ségrégation de l'indium, lorsque l'apex est dissout ; il se retrouverait sur la couche suivante, au dessus de la boîte quantique de la couche inférieure, et constituerait un apport préliminaire de matière pour avancer la nucléation ;
- Le fait que la surface soit rendue plus rugueuse par la présence d'InAs au dessous ; nous avons vu plus haut qu'une surface rugueuse constitue un site de nucléation préférentiel ;
- La mise en contrainte de type opposée de la barrière superficielle recouvrant le plan de boîtes précédent.

Les deux premières explications peuvent être écartées car elles ne sauraient expliquer la variation importante d'épaisseur critique de transition 2D-3D observée au fur et à mesure que l'on empile les boîtes ; elles jouent certainement un rôle dans l'alignement, mais restent secondaires par rapport à la troisième explication.

En effet, si nous reprenons l'équation



$$(1.9) \quad \mu^{In}(r) = \mu_0^{In} + \Omega E_s + \gamma \Omega \kappa(r)$$

nous nous apercevons que deux paramètres sont modifiés du fait de la présence d'une boîte quantique au dessous de l'indium candidat à la nucléation. D'une part,  $\Omega E_s$  est abaissé du fait de la relaxation des contraintes par la barrière du plan précédent; d'autre part, l'énergie de surface est moins importante du fait de l'abaissement local de la densité du réseau cristallin de GaAs. Le potentiel chimique d'un adatome d'indium  $\mu^{In}(r)$  est localement abaissé, rendant ainsi sa chimisorption sous la forme d'un dimère d'InAs plus probable : le site directement au dessus des boîtes quantiques constitue donc un site de nucléation préférentiel. L'abaissement de l'épaisseur critique de transition 2D-3D avec le nombre de plans de boîtes empilés peut être expliqué de la même manière; en effet, si nous reprenons l'équation (1.2) dans laquelle  $\varepsilon_{film}^{2D}$  est abaissée par la relaxation des déformations dans la barrière du plan précédent, nous voyons que le passage en croissance tridimensionnelle est rentable plus tôt dans la croissance.

Nous aborderons le problème de la répartition des contraintes dans le cas de croissances sur des surfaces nanostructurées dans le dernier chapitre de cette thèse.

## VI. Structure électronique des boîtes quantiques

L'objet de ce paragraphe est de faire découvrir au lecteur l'allure des fonctions d'onde des porteurs confinés dans les boîtes quantiques et les propriétés de luminescence qui en découlent, les comparant notamment aux puits et aux fils quantiques qui sont déjà bien connus. Nous verrons ensuite dans quelle mesure et par quels moyens ces propriétés peuvent être modulées. Enfin, nous évoquerons quelques applications possibles aux boîtes quantiques.

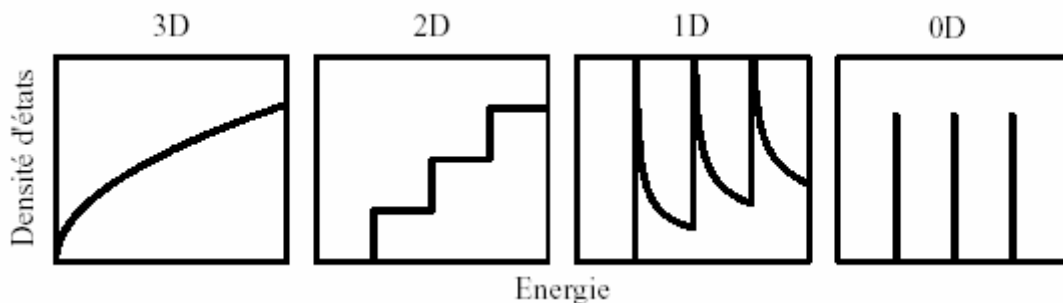
### A. Etats électroniques dans les boîtes quantiques

#### 1. Confinement des porteurs

Les premiers confinements de porteurs dans les semiconducteurs ont été observés dans des structures bidimensionnelles, dont la taille suivant l'axe de croissance est de l'ordre de la longueur d'onde de Broglie. Le confinement dans ces puits quantiques a été étudié de manière intensive ; il conduit à une densité d'état de la forme

$$(1.10) E_{e,n} = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*} + E_n$$

où  $k_{//}$  est le vecteur d'onde du porteur dans le plan du puits quantique, et  $E_n$  une énergie discrétisée par le confinement des porteurs le long de l'axe de croissance. Les porteurs sont libres dans deux des trois dimensions de l'espace, et l'on peut représenter l'évolution de la densité d'état avec l'énergie des porteurs par la figure 1.14.



**Figure 1.14** Allure des densités d'états en fonction de l'énergie des porteurs suivant la dimensionnalité de la structure

Pour augmenter le confinement des porteurs, des structures de type fil quantique, dont deux dimensions correspondent à la longueur d'onde de Broglie, ont été proposées et fabriquées. Dans ces structures, la densité d'état est de la forme

$$(1.11) E_{e,n} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + E_n$$

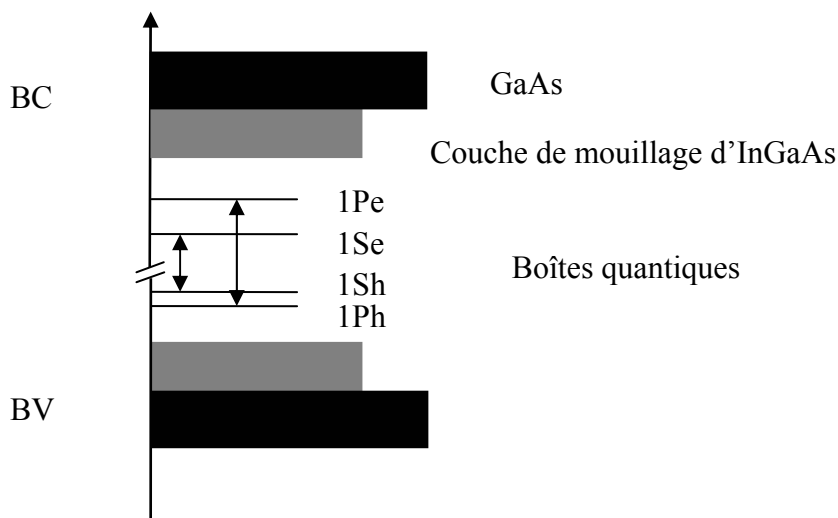
pour des porteurs confinés suivant les directions  $y$  et  $z$  de l'espace réel. Les porteurs peuvent se déplacer dans la troisième direction, ce qui leur confère une densité d'état de la forme

$\frac{1}{\sqrt{E - E_n}}$ , comme indiqué dans la figure 1.14.

Comme nous l'avons dit en guise d'introduction, les boîtes quantiques permettent quant à elles de confiner les porteurs dans les trois directions de l'espace ; le spectre de la densité d'état est entièrement discrétisé en première approximation, ce qui fait des boîtes quantiques des « supers atomes artificiels » [Bayer00].

## 2. Etats électroniques

Un échantillon sur lequel on a fait croître des boîtes quantiques comporte trois éléments : le matériau massif tridimensionnel, la couche de mouillage, qui est bidimensionnelle, et les boîtes en elles-mêmes, qui confinent les porteurs dans les trois directions de l'espace réel. On rencontre donc dans ce type d'échantillon trois types d'états de conduction, ici classés suivant les énergies décroissantes : le continuum des états correspondant à la bande de conduction du GaAs massif, le continuum des états du puits que constitue la couche de mouillage, et enfin les états discrets des boîtes quantiques, dont les énergies sont les plus faibles. La figure 1.15 illustre la coexistence de ces états dans l'échantillon.



**Figure 1.15** *Etats électroniques dans un échantillon de boîtes quantiques*

La modélisation des états électroniques de porteurs confinés dans une boîte quantique a suscité de nombreux travaux pratiques et théoriques. L'obstacle principal à la modélisation exacte des boîtes est leur géométrie ; elle empêche la séparation des variables suivant les trois directions de l'espace réel, et l'équation de Schrödinger doit être résolue de manière numérique. Plusieurs équipes de recherche se sont efforcées de modéliser les états électroniques des porteurs confinés dans les boîtes quantiques. Nous pouvons citer notamment la méthode des pseudopotentiels de Wang et Zunger [Williamson00], ou les calculs de liaisons fortes par Lippens et Lannoo [Lippens90].

Entre le modèle du simple champ de potentiel en parallélépipède et l'approximation  $k \cdot p$  à huit bandes, le formalisme de la masse effective [Foncesca98] nous permet de bien rendre compte des tendances que nous avons pu relever, à savoir

- le nombre de transitions observées
- l'énergie des différents niveaux excitoniques
- la variation de ces niveaux avec les paramètres de croissance des boîtes quantiques

Avant d'entrer dans des considérations plus complexes, il est à noter que la simple résolution de l'équation de Schrödinger pour un électron confiné dans un potentiel parallélépipédique conduit à des énergies

$$(1.12) \quad E = \left( \frac{n_x^2 + n_y^2}{B^2} + \frac{n_z^2}{H^2} \right) \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m}, \quad n_x, n_y, n_z \geq 1$$

Quand la hauteur  $H$  est très petite devant la base  $B$ , l'énergie de la particule confinée dépend à large échelle du nombre de nœuds de la fonction d'onde suivant  $z$ , et à moindre échelle du nombre de nœuds suivant  $x$  et  $y$ . En première approximation, nous pouvons en déduire les tendances suivantes :

- d'une part, pour deux boîtes de volume équivalent, mais de rapport de forme différent, les états  $\psi_{n_x, n_y, n_z}$  seront plus énergétiques pour les boîtes ayant un rapport de forme  $\frac{H}{B}$  plus faible.

- d'autre part, ce sera la hauteur qui sera le paramètre déterminant pour les propriétés électroniques des boîtes quantiques, ce qui est un inconvénient comme ce paramètre est très difficile à contrôler.

Au-delà de ces tendances, ce modèle simpliste nous empêche de décrire de manière quantitative les transitions dans les boîtes quantiques, car il ne fait intervenir ni leur composition, ni leur contrainte.

Le formalisme de la masse effective permet de bien rendre compte de l'expérience. Dans le cadre de cette approximation, l'équation de Schrödinger s'écrit [Foncesca98]

$$(1.13) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \nabla [M^{-1} \nabla] + V(r) \right\} \psi_n(r) = E_n \psi_n(r)$$

dans laquelle  $M$  est le tenseur de masse effective de l'électron, et le potentiel  $V(r)$  est donné par la somme

$$(1.14) \quad V(r) = V_{diff}(r) + V_c(r) + V_p(r)$$

où  $V_{diff}(r)$  est la différence énergétique entre les bandes de conduction du GaAs et de l'InAs,  $V_c(r)$  est le potentiel de la bande de conduction dû à la contrainte, et  $V_p(r)$  le potentiel piézoélectrique.

La contrainte décrite dans le paragraphe précédent rend la masse effective des porteurs anisotrope, ce qui se traduit par un tenseur de la forme

$$(1.15) \quad M = \begin{pmatrix} m_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & m_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & m_{zz} \end{pmatrix}$$

En première approximation, même si nous avons montré que les boîtes quantiques ne sont pas symétriques dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance, nous considérerons que les

masses effectives  $m_{xx}$  et  $m_{yy}$  sont identiques. Rappelons maintenant que la décomposition de la contrainte biaxiale en composantes hydrostatique et uniaxiale de la contrainte conduit aux composantes de déformations suivantes :

$$(1.16) \quad \varepsilon_h(r) = \varepsilon_{xx}(r) + \varepsilon_{yy}(r) + \varepsilon_{zz}(r)$$

$$(1.17) \quad \varepsilon_b(r) = \varepsilon_{xx}(r) + \varepsilon_{yy}(r) - 2\varepsilon_{zz}(r)$$

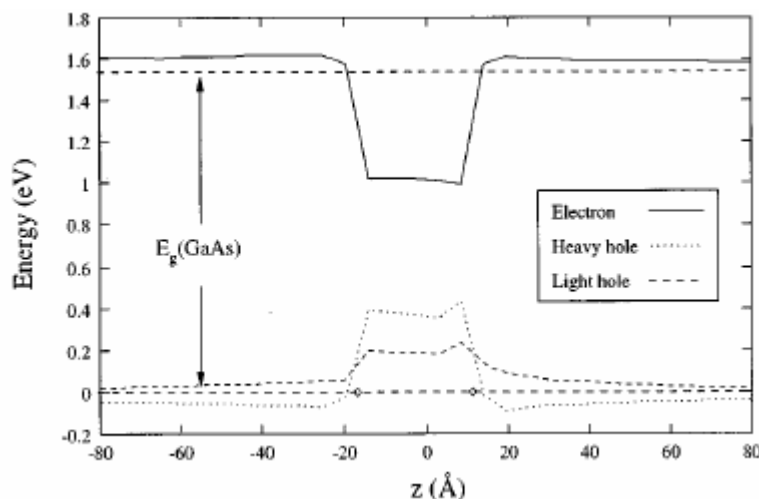
Elles jouent un rôle prépondérant sur la structure électronique des boîtes. Nous avons évoqué brièvement le fait que la composante hydrostatique a pour effet de moduler l'énergie de la bande interdite, alors que la composante uniaxiale lève la dégénérescence entre les niveaux de trous lourds et trous légers. D'une manière plus formelle [Chuang95], les potentiels de confinement respectifs de chaque porteur sont de la forme

$$(1.18) \quad \begin{aligned} V_c(r) &= E_g + a_c \varepsilon_h(r) \\ V_{hh}(r) &= a_v \varepsilon_h(r) + \frac{b}{2} \varepsilon_b(r) \\ V_{lh}(r) &= a_v \varepsilon_h(r) - \frac{b}{2} \varepsilon_b(r) \end{aligned}$$

Dans lesquelles

$$(1.19) \quad E_g = x_{In} E_g^{InAs} + x_{Ga} E_g^{GaAs}$$

est le gap du matériau non contraint,  $V_{hh}$  et  $V_{lh}$  sont les bandes de trous lourds et de trous légers, respectivement. Les constantes  $a_c$ ,  $a_v$  et  $b$  peuvent être trouvées dans la référence [Foncesca98]. Le potentiel de confinement des électrons, des trous lourds et des trous légers est représenté dans la figure 1.16, pour une boîte quantique de 20nm de diamètre et 6nm de hauteur.

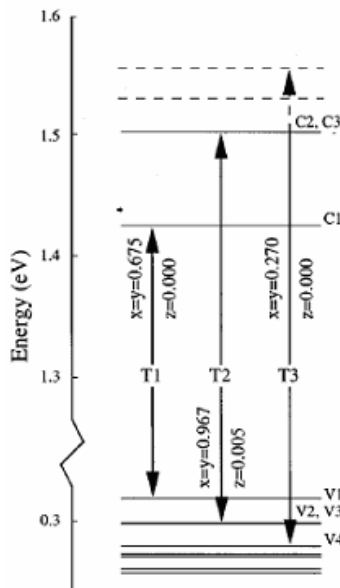


**Figure 1.16** *Potentiel de confinement des porteurs dans une boîte quantique [Cusack97]*

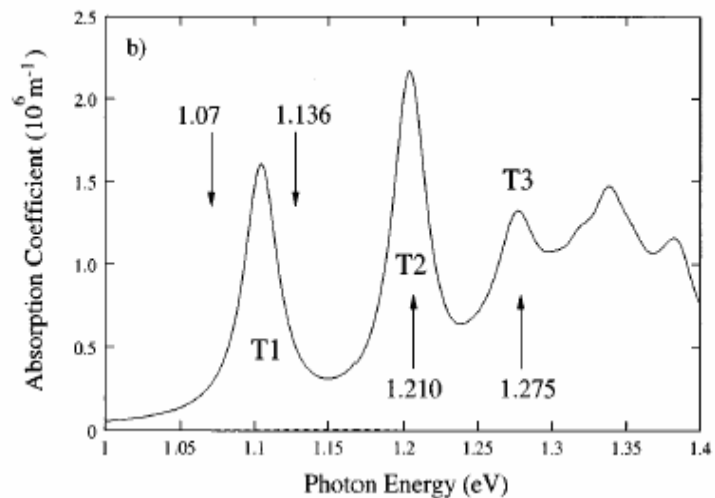
La théorie des perturbations donne au second ordre les expressions des éléments diagonaux du tenseur de masse effective de l'électron :

$$\begin{aligned}
 m_z^* &= \frac{m^*(E_i - V_{lh}(r))}{E_g} \\
 m_{x,y}^* &= \frac{m^*(E_i - V_{hh}(r))(E_i - V_{lh}(r))}{E_g(E_i - 0,75V_{lh}(r) - 0,25V_{hh}(r))}
 \end{aligned}
 \tag{1.20}$$

Expressions dans lesquelles  $m^*$  est la masse effective dans le massif,  $m_{x,y}^*$  et  $m_z^*$  les masses effectives de l'électron dans le plan et suivant l'axe de croissance. Les niveaux énergétiques et les transitions correspondantes sont représentés figure 1.17, le spectre d'absorption de telles boîtes quantiques est représenté quant à lui en figure 1.18 [Cusack97].



**Figure 1.17** Niveaux d'énergie et transitions dans une boîte quantique [Cusack97]



**Figure 1.18** Spectre d'absorption d'une boîte quantique [Cusack97]

Le premier niveau excité des électrons est doublement dégénéré. Dans la bande de valence, la dégénérescence du premier niveau excité est levée grâce au mélange d'états des trous lourds et légers.

La luminescence des boîtes quantiques dépend de paramètres qui sont clairement identifiés, à savoir

- leur composition, i.e. la fraction molaire moyenne d'indium
- leur géométrie, i.e. le rapport de forme et le volume des boîtes
- leur contrainte, que l'on peut faire varier indépendamment des facteurs précédents en appliquant notamment un relaxeur de contrainte au voisinage des boîtes.

En rapprochant ces paramètres des conditions de croissance évoquées dans le paragraphe précédent, nous pouvons moduler la longueur d'onde des photons émis par les boîtes quantiques.

### 3. Evolution de la luminescence avec la température

La température joue un rôle prépondérant sur la luminescence des boîtes quantiques. Dans les grandes lignes, les observations que l'on peut faire lorsque l'on augmente progressivement la température montrent que

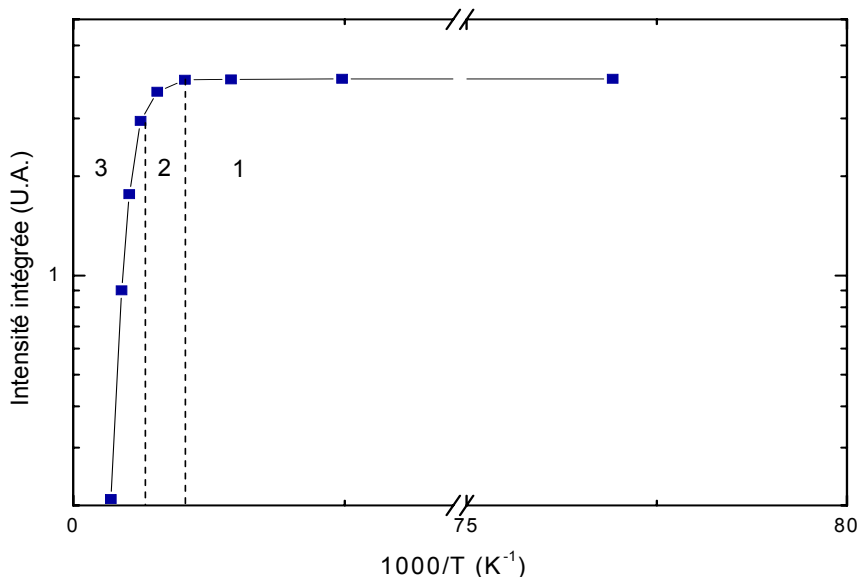
- la luminescence est décalée vers le rouge
- la largeur à mi-hauteur (LMH) augmente
- l'intensité décroît de manière significative

Ces phénomènes peuvent être expliqués comme il suit.

#### a) Décalage de l'émission vers le rouge et augmentation de la largeur à mi-hauteur

Le décalage vers le rouge important de la luminescence des boîtes peut être expliqué par deux phénomènes : d'une part, le fait que les porteurs, par effet tunnel, s'échappent des boîtes les plus petites, i.e. celles qui ont des niveaux plus hauts en énergie, vers les plus grosses. D'autre part, le fait que la largeur de la bande interdite des boîtes se rétrécit lorsqu'augmente la température. Le premier mécanisme a déjà été observé dans les puits quantiques [Bacher93]. Il conduit de même à l'élargissement de la largeur à mi-hauteur car la taille des boîtes participant à l'émission est plus disparate.

#### b) Décroissance de la luminescence



**Figure 1.19** Evolution de l'intensité intégrée de la photoluminescence normalisée avec la température que nous avons mesurée pour des boîtes quantiques InAs/GaAs

La figure 1.19 présente l'évolution de l'intensité intégrée émise par un échantillon dont nous avons effectué la croissance dans des conditions normales de température du substrat (520°C), de pression d'arsenic ( $2 \cdot 10^{-5}$  Torr) et de vitesse de croissance d'InAs (0,05MC/s) avec la

température. Comme nous pouvons le voir, la décroissance de la luminescence connaît trois régimes distincts :

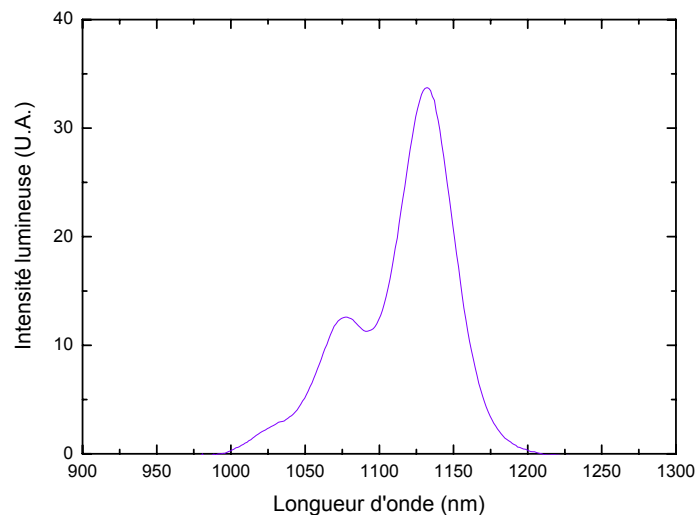
- un premier régime où l'intensité reste inchangée (région 1)
- un deuxième régime où l'intensité décroît fortement, en  $\propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$  (région 2)
- un régime intermédiaire, qui peut présenter des anomalies (région 3)

Le deuxième régime s'explique par le fait qu'au-delà d'une certaine énergie d'activation  $E_a$ , les porteurs s'échappent des boîtes par effet tunnel. Ils peuvent alors se recombiner de manière non radiative dans des défauts environnants. Le taux de décroissance, lié à cette énergie d'activation  $E_a$ , dépend de la hauteur des barrières énergétiques des boîtes, de leur potentiel de confinement [Wang94]. Un modèle complet est présenté dans [LeRu03].



## VII. Applications

La recombinaison radiative d'excitons du niveau fondamental de boîtes dont la croissance est effectuée dans des conditions normales de température et de pression, i.e. 520°C et 0,05MC/s donne lieu à des émissions autour de 1,15µm (figure 1.20).



**Figure 1.20** *Luminescence à 12K de boîtes quantiques dont nous avons effectué la croissance dans des conditions standards*

Au LAAS, cette luminescence doit se situer dans une large gamme pour couvrir les différentes applications visées. Un objectif est d'obtenir une bonne luminescence vers 1,3µm à température ambiante : cette longueur d'onde correspond en effet à la fenêtre de moindre absorption des fibres optiques communément utilisées dans les télécommunications, nous avons étudié rapidement cette possibilité qui n'était pas l'objectif de nos travaux. L'autre objectif s'inscrit dans le cadre de cette thèse. Bien que les raisons fondamentales des caractéristiques que doivent présenter les boîtes quantiques de ce projet soient exposées dans le chapitre suivant, nous les précisons les conditions de croissance que nous avons mises au point pour répondre à cet objectif.

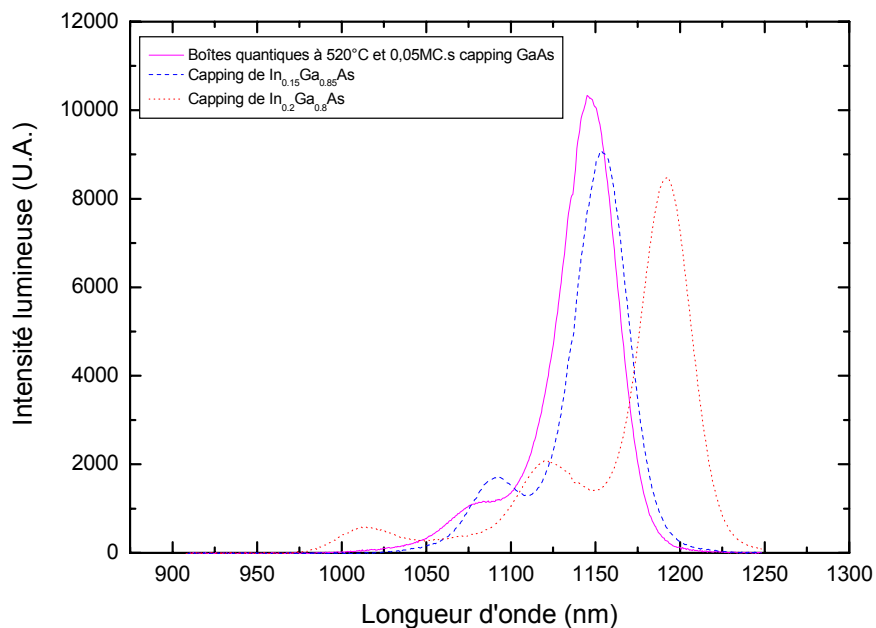
### A. Luminescence vers 1,3µm : utilisation d'un relaxeur de GaInAs

Gardons à l'esprit que l'énergie de la bande interdite des boîtes quantiques dépend principalement de trois facteurs distincts, qui sont la fraction molaire d'indium, la déformation isotrope par l'équation (1.16) et la taille des boîtes par l'équation (1.12). D'une manière générale, nous retiendrons que pour augmenter la longueur d'onde d'émission, il nous faut

- augmenter la fraction molaire d'indium dans les boîtes
- diminuer la contrainte hydrostatique
- augmenter le volume des boîtes quantiques

Pour remplir ces conditions, plusieurs solutions peuvent être envisagées. Comme Alloing *et al.*, on peut ralentir la vitesse de croissance de l'InAs à 0,002MC/s pendant la croissance des boîtes [Alloing05]. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, cette approche permet d'obtenir des boîtes très pures car on limite les effets d'alliage avec la couche de mouillage lors de la croissance. Elles sont de même plus grosses pour une quantité de matière déposée équivalente, car on augmente la longueur de diffusion des adatoms d'indium à la surface [Bosacchi97, Liu03]. L'inconvénient est que l'on abaisse d'autant la concentration des boîtes. Dans [Alloing05], Alloing *et al.* atteignent des concentrations de l'ordre de  $2 \cdot \mu\text{m}^{-2}$ , ce qui leur permet d'étudier la luminescence de boîtes uniques.

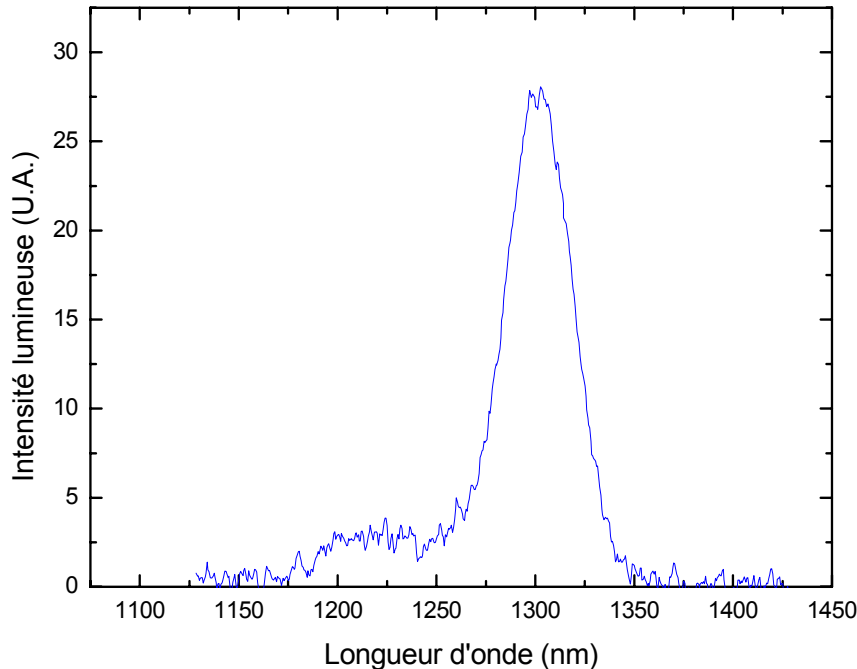
Notre but est à l'inverse de conserver la densité la plus grande possible, car la puissance émise par le gain du composant à base de boîtes est directement liée à ce paramètre. La solution que nous avons explorée consiste à jouer sur le matériau de couverture des boîtes [Nishi99, Seravalli05] : une couche de GaInAs permet de limiter les effets d'intermixture des atomes de gallium et d'indium pendant la couverture, dans le même temps qu'elle relaxe la contrainte accumulée dans les boîtes. Par l'équation (1.2), les boîtes quantiques restent pures et conservent un volume important ; ceci induit par l'équation (1.12) un abaissement de l'énergie de la bande interdite, de même que la relaxation des contraintes par l'équation (1.18).



**Figure 1.21** Evolution de la luminescence avec la fraction molaire d'indium du relaxeur à 12K

Un inconvénient de cette technique vient du fait que l'on abaisse le potentiel de confinement des porteurs dans les boîtes, favorisant ainsi leur thermalisation vers des centres de recombinaisons non radiatives comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent. La figure 1.21 présente les spectres de luminescence de boîtes quantiques dont la croissance a été effectuée dans des conditions normales, puis qui ont été recouvertes soit d'une couche de GaAs, soit de 10nm d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour deux valeurs différentes de la fraction molaire

d'indium  $x$ . A température ambiante, la luminescence est portée à  $1,3\mu\text{m}$  pour  $x=0,2$ , comme le montre la figure 1.22.



**Figure 1.22** *Luminescence à  $1,3\mu\text{m}$  à température ambiante de boîtes quantiques recouvertes d'un relaxeur de  $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$*

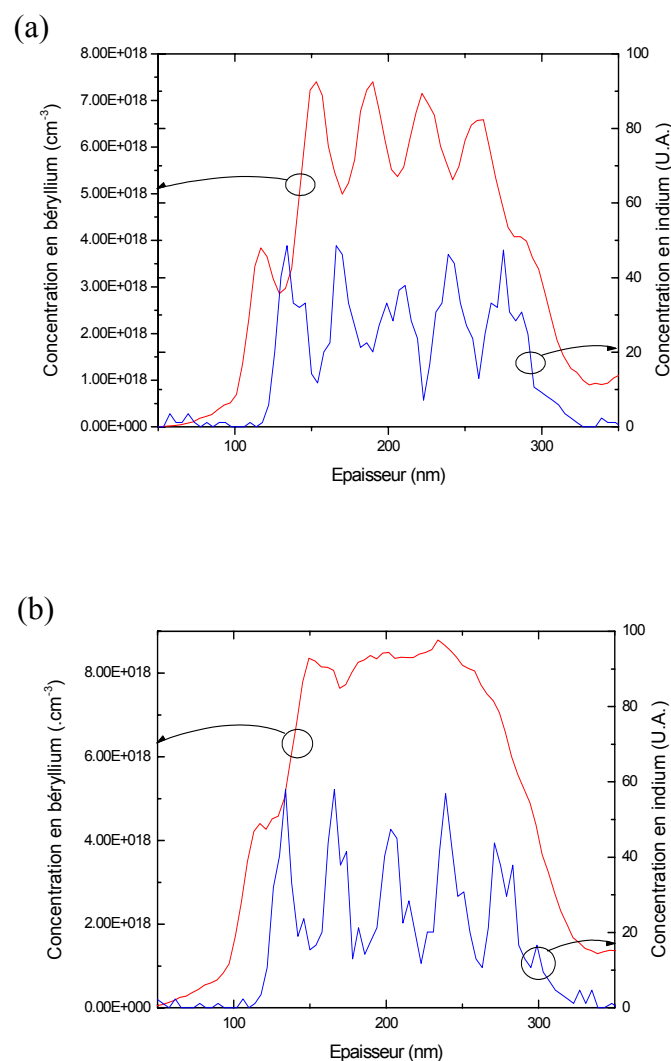
### B. Boîtes quantiques dans la zone active d'une spinLED

Le fonctionnement des spinLEDs sera détaillé par la suite ; les caractéristiques que doivent présenter les boîtes sont présentées ici succinctement, et les raisons en seront explicitées dans le chapitre suivant dédié à l'électronique de spin. Les boîtes que nous allons insérer dans la zone active des spinLEDs doivent

- i émettre vers  $950\text{nm}$  à une température de  $10\text{K}$
- ii être petites, de l'ordre de  $20\text{nm}$
- iii être symétriques
- iv être en densité suffisante
- v être dopées à raison d'un accepteur par boîte, par des plans de delta-dopage de béryllium à leur proximité

Pour décaler l'émission des boîtes quantiques vers le bleu, nous pouvons les enrichir en gallium (équation 1.19) ou augmenter la contrainte (équation 1.18). Pour enrichir les boîtes en gallium, là encore, nous avons deux possibilités : soit déposer un ternaire de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , soit enrichir a posteriori les boîtes en les recuisant après croissance. La première solution est en contradiction avec (ii) et (iii) : en effet, si l'on dépose un ternaire, il est d'autant moins désaccordé avec le GaAs que  $x$  est faible. D'une part, le volume d'équilibre en est par conséquent agrandi (équation 1.2) ; de plus, la symétrie des boîtes quantiques est moins

importante, l'énergie élastique accumulée par la boîte n'étant plus suffisante pour contrecarrer les effets de la différence de longueur de diffusion des adatoms suivant les directions [110] et [1-10]. Le recuit semble donc être la meilleure des solutions. En effet, la diffusion des atomes de gallium est isotrope en première approximation, ce qui permet de ne pas rompre la symétrie imposée par (iii). Il est vrai que l'interdiffusion augmente le volume des boîtes en moyenne ; toutefois, les porteurs restent confinés dans la zone la plus riche en indium, et le volume occupé par leur fonction d'onde ne varie pas significativement [LeRu03]. Enfin, on peut choisir de manière indépendante la densité des boîtes avant le recuit. L'inconvénient majeur de cette technique est que l'on abaisse le potentiel de confinement des porteurs, ce qui a pour conséquence de diminuer l'énergie d'activation  $E_a$  de thermalisation vers des centres de recombinaisons non radiatives. La qualité de la luminescence s'en trouve légèrement dégradée.

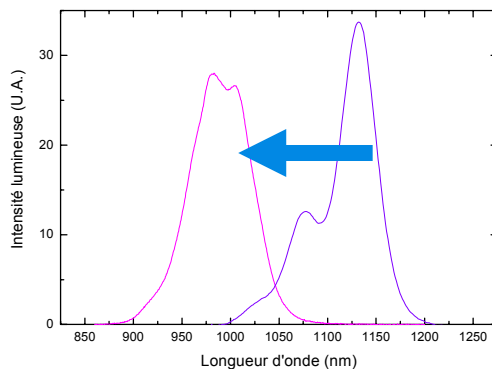


**Figure 1.23** *Etude SIMS de l'effet du recuit sur la diffusion du béryllium dans la structure (a) où l'échantillon est maintenu à 500°C pendant la phase de croissance des boîtes quantiques et (b) à 480°C.*

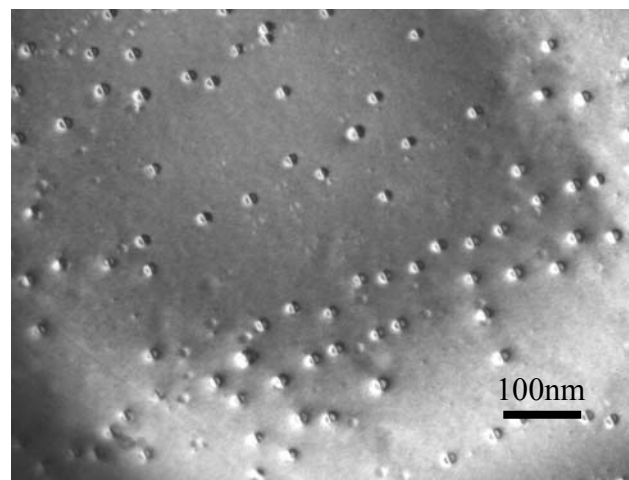
La taille des boîtes, par effet d'échelle, dépend de leur densité. Elle dépend par conséquent directement de la longueur de diffusion des adatoms d'indium sur la surface de GaAs. Pour limiter cette longueur de diffusion, la température du substrat doit être abaissée, et le flux d'élément V augmenté autant que possible. L'effet indésirable de ce maintien du substrat à basse température pendant la phase de croissance des boîtes quantiques est que l'on limite la diffusion du gallium du substrat vers les boîtes via la couche de mouillage. Pour une croissance autour de 480°C, soit 40°C en dessous de la température de croissance standard qui est de 520°C, la densité des boîtes est très importante, quelques  $10^{11}/\text{cm}^2$ . Cette température, trop basse, favorise cependant la création de lacunes, qui exacerbent à leur tour la diffusion du béryllium dans toute la zone active pendant le recuit de la structure, comme le prouvent les mesures en SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) réalisées au LNMO (figure 1.23(a)). Il s'ensuit une perte de rendement de polarisation que nous décrirons au chapitre suivant.

Une température inférieure de 20°C à la température normale de croissance permet d'obtenir des densités de l'ordre de quelques  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , sous réserve que le flux d'arsenic soit maintenu à  $2 \cdot 10^5$  Torr. Cette densité de boîtes est assez loin d'être optimale en vue de l'insertion dans un composant optoélectronique. L'état de l'art est en effet de deux ordres de grandeur supérieur à ces densités. Toutefois, dans ces conditions, la densité de lacunes est moindre, la diffusion du béryllium dans la structure est par conséquent fortement diminuée (figure 1.23(b)).

Le système InAs/GaAs se prête bien à la croissance de boîtes quantiques symétriques, comme nous l'avons vu précédemment. De plus, les boîtes étant dans ce cas petites, les contraintes accumulées sont d'autant plus importantes ; les effets des contraintes, qui ont tendance à symétriser les boîtes, sont prépondérants devant les effets d'anisotropie de la longueur de diffusion des adatoms à la surface du GaAs.



**Figure 1.24** Décalage vers le bleu de l'émission de boîtes quantiques à l'ambiante par recuit à 650°C pendant 20mn



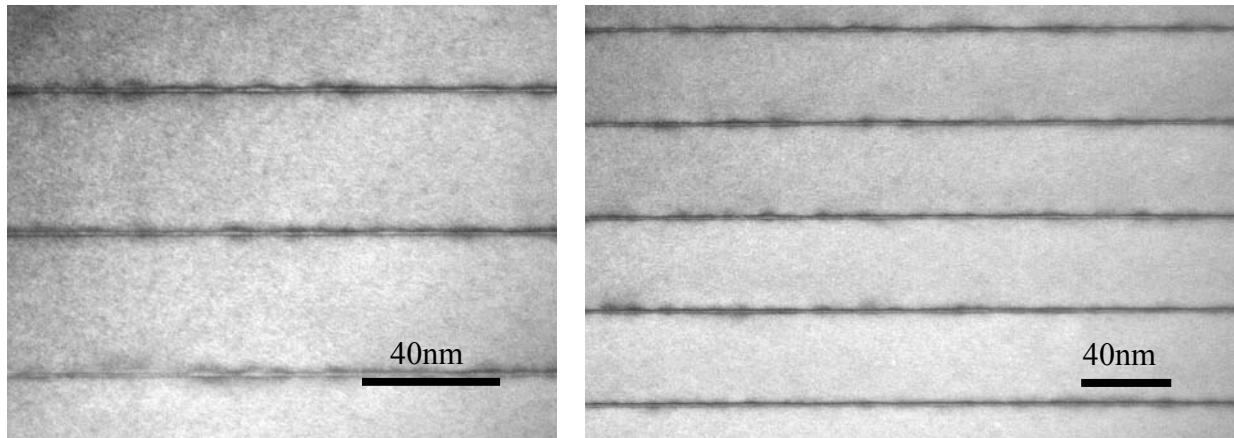
**Figure 1.25** Vue plane en MET d'un des plans de boîtes d'InAs/GaAs de la zone active des spinLED

Les arguments du choix des paramètres de croissance pour obtenir une bonne densité de boîtes ont déjà été mentionnés dans le (ii). Toutefois, on peut encore l'augmenter en empilant les plans de boîtes ; il nous faut alors choisir un régime d'empilement parmi les trois suivants :

- Le régime de couplage électronique
- Le régime de couplage mécanique

- Le régime découplé

Le régime de couplage électronique n'est pas viable dans ce cas ; nous en donnerons les raisons dans le chapitre suivant.



**Figure 1.26** *Vue en coupe par MET de la zone active des spinLED : confirmation du régime d'empilement totalement découplé (observation A. Ponchet, CEMES)*

Le régime de couplage mécanique est communément observé pour des distances entre les plans inférieures au rayon moyen des boîtes quantiques. Il entraîne les effets que nous avons relatés dans le paragraphe précédent, à savoir l'augmentation progressive du volume d'équilibre des boîtes, et leur enrichissement en indium, ce qui entre en contradiction avec les points (ii) et (iii).

Ces raisons nous ont conduit à choisir le régime totalement découplé, observé pour des plans distants de plus de 40nm ; une confirmation en est donnée par la figure 1.26.

## VIII. Conclusion du chapitre 1

Dans ce premier chapitre, nous avons étudié la croissance des boîtes quantiques dans le système InAs/GaAs. Après un tour d'horizon de l'état de l'art en la matière, nous avons choisi les conditions de croissance en vue de l'insertion de boîtes quantiques dans les spinLED, dont le fonctionnement est décrit dans le second chapitre. Nous avons établi les conditions qui nous sont nécessaires pour les besoins de ces composants : décalage de leur émission de 200nm vers le bleu, tout en leur faisant conserver une petite taille (30nm de base), des concentrations acceptables ( $10^9/\text{cm}^2$ ), et un dopage de ces boîtes par béryllium (cf paragraphe 2 du chapitre 2).



# Chapitre 2      Electronique de spin

## I. Introduction

Ce chapitre est consacré d'une part à la réalisation d'un dispositif qui permet de qualifier l'efficacité d'injection de porteurs polarisés en spin dans un matériau semiconducteur, la spinLED, et d'autre part à l'étude théorique d'un composant de même nature basé non pas sur la charge mais sur la polarisation des porteurs, le spinFET.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux mécanismes agissant sur le spin des porteurs dans les semiconducteurs. Nous y abordons dans un premier temps et d'un point de vue théorique l'injection de porteurs polarisés. Dans un deuxième temps, nous verrons les principaux effets que les porteurs subissent pendant leur transport dans le semiconducteur. Enfin, nous étudierons les mécanismes de relaxation des porteurs lorsqu'ils sont confinés notamment dans la zone active, et la manière dont ils se recombinent pour émettre des photons polarisés.

Ce découpage correspond aux trois phases principales qu'expérimentent les porteurs dans une spinLED : l'injection dans un premier temps, le transport vers la zone active dans un deuxième temps, puis enfin la recombinaison radiative dans cette zone active.

L'étude du rendement de la spinLED permet de remonter à l'efficacité respective des phénomènes de relaxation de spin durant ces trois phases. Afin d'optimiser les mesures de polarisation à l'injection et pendant le transport des porteurs, nous avons tout intérêt à optimiser le rendement de la zone active, i.e. d'obtenir un bon rapport entre la polarisation des porteurs arrivant dans la zone active et la polarisation circulaire des photons émis par recombinaison radiative ; nous verrons notamment que l'utilisation de boîtes quantiques pré-dopées est un bon moyen d'y parvenir. Nous verrons aussi l'intérêt de faire sur ces structures de l'électroluminescence résolue en temps, notamment dans le régime des hyperfréquences, i.e. au-delà du GHz. Il faut alors revoir complètement la structure des spinLEDs : nous verrons l'ensemble des mesures à prendre pour augmenter la fréquence de coupure induite par les diverses capacités et inductances de couplage et de résistance d'accès. Enfin, nous détaillerons l'ensemble des étapes de réalisation des spinLEDs, et nous exposerons les résultats obtenus.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude théorique d'un autre composant qui pourra permettre de qualifier l'injection, mais aussi *la manipulation* du spin dans les semiconducteurs : il s'agit du spinFET, dont le principe dérive du FET (Field Effect Transistor). Nous y détaillerons notamment comment l'un des problèmes majeurs de l'injection de porteurs polarisés d'un ferromagnétique vers un matériau semiconducteur, l'effet Hall local, pourrait être résolu.



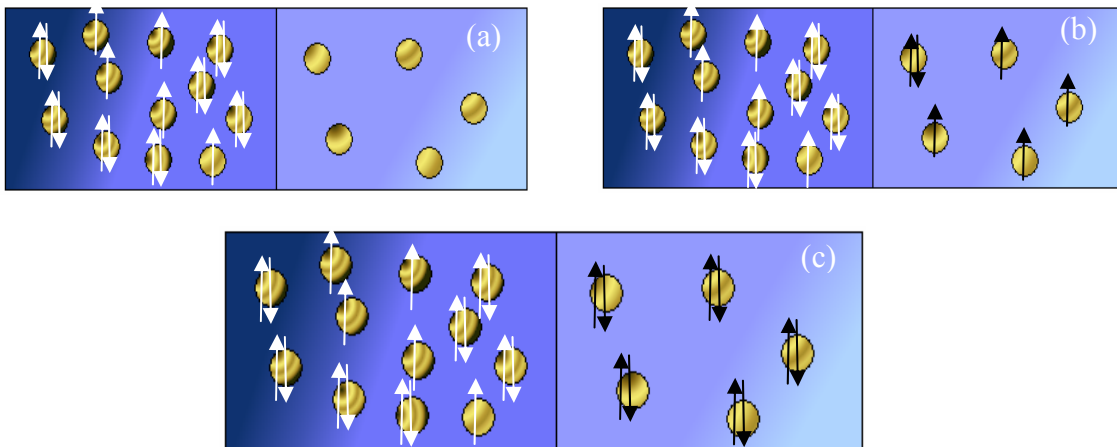
## II. Principes de l'injection et de la dynamique du spin dans les semiconducteurs

### A. Injection de porteurs polarisés dans un matériau semiconducteur

Avant d'être manipulés, détectés, ou de donner lieu à une recombinaison radiative, les porteurs doivent être injectés de manière sélective dans le semiconducteur. Il est a priori difficile d'obtenir des courants polarisés dans ces matériaux, car ils ne sont pas magnétiques à l'équilibre ; de plus, si l'on essaye simplement d'injecter des porteurs polarisés d'un matériau ferromagnétique dans lequel la différence de densité d'états en fonction du spin est grande vers le semiconducteur, l'on se heurte à un problème fondamental de différence de conductivité entre les deux matériaux. Ce phénomène, combiné au fait que le temps de relaxation de spin par interaction d'échange est très court dans les métaux, est à l'origine d'un prompt rétablissement de l'équilibre des populations de spin dans le semiconducteur, annulant ainsi la polarisation.

#### 1. Etablissement d'un courant polarisé dans un semiconducteur

L'établissement du contact entre un matériau ferromagnétique et un semiconducteur donne successivement lieu aux phénomènes schématisés dans la figure 2.1. Dans un premier temps, les porteurs évacuent ce qui constitue une zone déplétive près de l'interface du semiconducteur (a) ; elle se repeuple par l'établissement d'un courant polarisé en spin de porteurs majoritaires quittant le ferromagnétique (b). Enfin, la différence de densité d'états est telle que le potentiel chimique des porteurs au spin majoritaire devient supérieur à celui des porteurs au spin minoritaire (c). Les populations de spin s'équilibrent par l'établissement d'un courant de porteurs minoritaires, et la polarisation dans le semiconducteur s'annule.



**Figure 2.1** Etablissement d'un contact entre un ferromagnétique et un semiconducteur

Ces phénomènes ont été décrits par Schmidt *et al.* [Schmidt00]. Le formalisme qui va suivre est largement inspiré de cet article, qui lui-même s'appuie sur les travaux fondateurs de van Son *et al.* [vanSon87]. Nous partons des lois d'Ohm et de diffusion suivantes :

$$(2.1) \quad \frac{\partial \mu_{\uparrow, \downarrow}}{\partial x} = - \frac{e j_{\uparrow, \downarrow}}{\sigma_{\uparrow, \downarrow}},$$

$$(2.2) \quad \frac{\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}}{\tau_{sf}} = \frac{D \partial^2 (\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})}{\partial x^2}$$

Dans lesquelles  $\mu_{\uparrow}$  et  $\mu_{\downarrow}$  sont les potentiels chimiques respectifs des porteurs polarisés,  $\sigma$  la conductivité du matériau,  $D$  la constante de diffusion et  $\tau_{sf}$  le temps caractéristique de retournement de spin.

En appliquant ces équations à l'étude unidimensionnelle du contact entre un ferromagnétique et un semiconducteur, nous pouvons déterminer la polarisation de la densité de courant en tout point de l'hétérojonction. Elle est définie par :

$$(2.3) \quad P \equiv \frac{j_{\uparrow} - j_{\downarrow}}{j_{\uparrow} + j_{\downarrow}}$$

Van Son *et al.* ont conclu que la polarisation valait :

$$(2.4) \quad P = \frac{(2\alpha_F - 1)R_F + (2\alpha_S - 1)R_S + (1/G_{\uparrow}) - (1/G_{\downarrow})}{R_F + R_S + (1/G_{\uparrow}) + (1/G_{\downarrow})}$$

$$(2.5) \quad R_M = \frac{\Lambda_M}{\sigma_M \alpha_M (1 - \alpha_M)}$$

$$(2.6) \quad \alpha_M = \begin{cases} \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}}{kT}\right)}, & M = S \\ cte, & M = F \end{cases}$$

Dans lesquelles  $G_{\eta}$  est la conductance d'interface,  $R_M$  est la résistance des matériaux massifs, pour  $M = S$  lorsqu'il s'agit du semiconducteur et  $M = F$  pour le matériau ferromagnétique. Compte tenu du fait que la conductivité  $\sigma_S$  est beaucoup plus faible que celle du matériau ferromagnétique  $\sigma_F$ , le terme dominant l'équation (2.4) est  $R_S$ , si l'on néglige les effets d'interface. Nous voyons que lorsque la différence de potentiel chimique s'annule, le terme  $\alpha_S$  tend vers  $\frac{1}{2}$  et la polarisation de la densité de courant chute. C'est le cas des contacts ohmiques, pour lesquels l'efficacité d'injection est limitée à environ 1%.

Pour compenser cet effet de différence de conductivité, nous pouvons soit maintenir un déséquilibre de population dans le semiconducteur, soit jouer sur les termes  $1/G_{\eta}$  de l'équation (2.4), ce qui reviendrait à introduire une barrière sélective en spin entre le ferromagnétique et le semiconducteur. Etudions succinctement ces deux possibilités.

## 2. Semiconducteurs semi-magnétiques

La première solution proposée pour contrecarrer la différence de conductivité des deux matériaux était d'utiliser un matériau dans lequel il existe à l'équilibre une population de spin majoritaire. De tels matériaux existent : ils font partie de la classe des semiconducteurs

magnétiques, ou Dilute Magnetic Semiconductors (DMS). Ce sont souvent des semiconducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé avec du Mn [Wolf01]. L'inconvénient majeur de ce type de semiconducteur est qu'il ne présente un caractère magnétique qu'à basse température, i.e. ils ont une température de Curie en dessous de la température ambiante. Le GaAs dopé Mn a une température de Curie  $T_c \approx 172K$ . Pourtant, des résultats récents (qu'il faut donc considérer avec prudence) ont fait état de ferromagnétisme au dessus de la température ambiante pour du GaN ou du ZnO dopés Mn [Sharma03]. Dans le ZnO, la solubilité de métaux de transition tels que Mn est plus grande que 10mol%, et la masse effective des électrons est de même bien supérieure à celle d'électrons dans un cristal de GaAs ou d'InAs, puisqu'elle est d'environ  $0,3m_e$ ; la densité d'états d'électrons polarisés peut ainsi être très grande, ce qui résout le problème de désaccord de conductivité évoqué au paragraphe précédent. En utilisant les DMS, il a été prouvé que l'on peut injecter des porteurs polarisés avec une efficacité dépassant les 90% à 4K [Ohno96].

### 3. Barrière tunnel

Un autre moyen de contourner ce problème de désaccord de conductivité est d'utiliser une barrière tunnel entre le matériau ferromagnétique et le semiconducteur, agissant ainsi sur les termes de résistance d'interface dans l'équation (2.4). Plusieurs travaux théoriques y ont été consacrés [Rashba00, Fert01, Yu02]. Dans la pratique, leur efficacité a été prouvée en utilisant le vide entre une pointe ferromagnétique de microscope à effet tunnel et le semiconducteur [LaBella01], des contacts Schottky [Hanbicki02, Zhu01, Liu02] ou encore des oxydes de métaux en couche mince tels que de l' $Al_2O_3$  amorphe [Motsnyi02, Van'tErve04]. Tout récemment, Parkin *et al.* ont montré que l'épitaxie d'une fine couche de MgO entre de l'AlGaAs et du CoFe pouvait être d'une efficacité d'injection redoutable, atteignant 85% de polarisation à température ambiante [Parkin04, Jiang05]. Dans un matériau cristallin en effet, la décroissance de la densité de probabilité de présence des porteurs dépend beaucoup plus du spin des porteurs que dans un matériau amorphe [Marvpulos00].

La synthèse des résultats obtenus jusqu'ici en utilisant les diverses techniques est résumée dans le tableau 1.

Référence	Matériau d'injection	Barrière	Semiconducteur	Température (K)	Polarisation (%)
Fiederling [Fiederling99]	(Be,Mg,Zn)Se	-	AlGaAs	4	90
Ohno [Ohno99]	(Ga,Mn)As	-	InGaAs	6	10
Motsnyi [Motsnyi03]	Fe	$AlO_x$ amorphe	AlGaAs	80	9
Hanbicki [Hanbicki02]	Fe	Barrière Schottky $n^+$	AlGaAs	300	30
Ramsteiner [Ramsteiner03]	MnAs	-	GaAs	80	6

Yoh [Yoh04]	Fe	-	InAs dopé p	7	40
Kioseglou [Kioseglou04]	Fe	Barrière Schottky $n^+$	AlGaAs [110]	5	13
Ramsteiner [Ramsteiner02]	Fe	Barrière Schottky $n^+$	GaAs	300	2
Parkin [Parkin04]	CoFe	MgO cristallin	AlGaAs	290	52

**Tableau 1 : Etat de l'art de l'injection de spin au travers d'une barrière tunnel**

## B. Phénomènes liés au transport

Une fois les porteurs polarisés injectés dans le cristal, il nous faut déterminer les effets que leur spin subit pendant le transport. Dans un premier temps, nous allons décrire le phénomène de cohérence de spin dans un semiconducteur, puis nous définirons la cohérence d'un ensemble de spins. Ensuite, nous étudierons l'ensemble des effets conduisant à la précession de ces spins ; ce sont ces effets qui pourront conduire à la décohérence s'ils n'affectent pas de manière identique tous les spins d'une population de porteurs. S'ils sont bien maîtrisés toutefois, ils permettront leur manipulation, et le cas échéant ouvrir la voie à de nouvelles applications.

### 1. Cohérence de spin dans les matériaux semiconducteurs

On définit en général deux temps de cohérence de spin, qui traduisent toutefois le même phénomène physique.  $T_1$  décrit le temps de population de spin, alors que  $T_2$  décrit le temps de cohérence d'une population, dû aux termes non-diagonaux de la métrice densité. Par exemple, les spins nucléaires voient leur temps de cohérence  $T_1$  modifié par le couplage aux phonons du réseau cristallin, et  $T_2$  par interaction entre leurs dipôles magnétiques respectifs [Slichter92]. Ces temps de cohérence peuvent être transposés aux porteurs dans le cristal semiconducteur, à la différence qu'ils sont interchangeables suivant la direction de leur transport, et que les sources de décohérences sont plus nombreuses et plus actives. On a donc l'espoir de pouvoir manipuler ces spins en appliquant un champ externe, ou en modulant la géométrie ou la composition des matériaux.

Prenons pour exemple le cas non-trivial le plus simple qu'il soit, i.e. le système à deux niveaux de spin  $\pm \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ . Le couplage avec un élément extérieur peut conduire à deux effets différents : soit un changement relatif de l'occupation des deux niveaux, soit un changement de phase entre les deux états. Dans ce cas précis,  $T_1$  désigne le temps de relaxation (ou la durée de vie du spin), et  $T_2$  le temps de cohérence.

### 2. Ensembles cohérents de spins

En attendant de pouvoir manipuler le spin de particules uniques, il nous faut définir le spin d'un ensemble de porteurs. Le passage à la description du spin d'un groupe de particules n'est

pas trivial, car ce groupe peut perdre de sa cohérence (phase) sans pour autant qu'à l'échelle individuelle les particules ne perdent leur cohérence. C'est typiquement le cas lorsque l'on applique aux particules un champ inhomogène, dans lequel les spins précessent de manière différente suivant leur position relative au champ ; une mesure du spin moyen des particules peut éventuellement conduire à la déduction que l'ensemble a perdu de sa cohérence ou de sa phase, alors qu'à l'échelle individuelle il n'en est rien.

La définition des temps de cohérence et de déphasage est de même à revoir. Prenons pour exemple un système d'électrons de spin  $\frac{1}{2}$  plongés dans un champ magnétique. Il présente deux niveaux énergétiques distincts. Dans ce cas, il y a une différence significative entre les temps  $T_1$  et  $T_2$ . En effet, alors que pour changer d'orientation de spin (au bout de  $T_1$ ), le système doit recevoir de l'énergie, il peut par simple interaction élastique entre les porteurs, donc à énergie constante, relaxer (au bout de  $T_2$ ), comme nous le verrons par la suite. Sans apport énergétique significatif, la relation  $T_1 \leq T_2 \leq 2T_1$  est alors vérifiée : le temps de décohérence est beaucoup plus long que le temps de relaxation. On qualifie ce processus d'effet de goulot énergétique (ou *energy bottleneck*).

Il est à noter que nous ne prenons pas en compte dans cette réflexion les mécanismes d'échanges entre électrons et trous de type Bir-Aronov-Pikus, qui dominent à basse température. Ces mécanismes seront explicités dans le prochain paragraphe.

### 3. Influences relativistes de l'absence de symétrie d'inversion

Jusqu'à présent, nous avons considéré que le cristal dans lequel évoluent les porteurs est centro-symétrique et de dimensions infinies. Ceci est loin d'être le cas général : d'une part, dans le système III-V que nous étudions, la symétrie du réseau est celle du groupe ponctuel  $T_d$ , soit  $\bar{4}3m$  en notation standard. De même, les puits ou les boîtes quantiques que nous utilisons pour confiner les porteurs brisent la symétrie de leur fonction d'onde, et par conséquent influencent leur spin. Enfin, l'application d'un champ électrique externe comme la présence d'un dopage inhomogène peut aussi lever la dégénérescence de Kramers.

Dans les trois cas, la relation d'inversion que nous avons évoquée plus haut, à savoir

$$(2.7) \quad E_n(k) = E_n(-k)$$

n'est plus vérifiée ; s'ensuit une levée de dégénérescence des états de pseudospin, par une transformation relativiste du champ électrique interne des structures non centro-symétriques en champ magnétique dans le repère des porteurs au repos. Elle se traduit par l'apparition d'un champ magnétique effectif.

Détaillons suivant l'origine de la rupture de symétrie d'inversion l'allure que prend le champ magnétique effectif auquel se couplent les porteurs. Nous distinguerons deux effets, l'un dépendant de paramètres macroscopiques, notamment l'allure de la bande de conduction ou l'application d'un champ externe jouant essentiellement sur la partie enveloppe de la fonction d'onde, l'autre dépendant de paramètres microscopiques comme l'arrangement atomique dans la maille cristalline. Le premier, dû à l'asymétrie d'inversion structurelle (Structural Inversion Asymetry, SIA) est connu sous le nom d'effet Rashba ; le second, dû à l'asymétrie d'inversion du matériau massif (Bulk Inversion Asymetry, BIA) étant l'effet Dresselhaus. Lorsque ces deux effets conduisent à une relaxation de spin, on parle de relaxation de type D'yakonov-Perel.

### a) Effet Rashba : asymétrie macroscopique

L'effet Rashba a pour essence n'importe quelle source d'asymétrie macroscopique. Cette contribution peut venir du champ électrique externe appliqué à la structure, ou au fait que l'hétérojonction dans laquelle sont confinés les porteurs soit asymétrique. Dans tous ces cas, le champ électrique effectif donne naissance, par transformation relativiste, au champ magnétique dont l'expression est :

$$(2.8) \quad B_{eff} = -\frac{1}{c^2} v \times \langle E \rangle$$

Le moment magnétique des électrons se couple à ce champ effectif ; sachant que  $k$  est colinéaire à  $v$  ; le champ électrique moyen  $\langle E \rangle = \left\langle -\frac{1}{e} \frac{\partial}{\partial z} (E_c + V) \right\rangle$  a deux origines possibles, qui traduit le fait que l'effet Rashba peut provenir de l'application d'un champ de potentiel électrique externe  $V$  ou d'une simple modulation de la bande de conduction. Dans tous les cas, nous le considérerons comme étant colinéaire à l'axe de croissance, ce qui se traduit par  $\langle E \rangle = E_z \cdot \vec{z}$ . L'Hamiltonien du couplage spin-orbite est quant à lui défini par la relation

$$(2.9) \quad H = -\mu \cdot B_{eff} \propto -\sigma \cdot (k \times E)$$

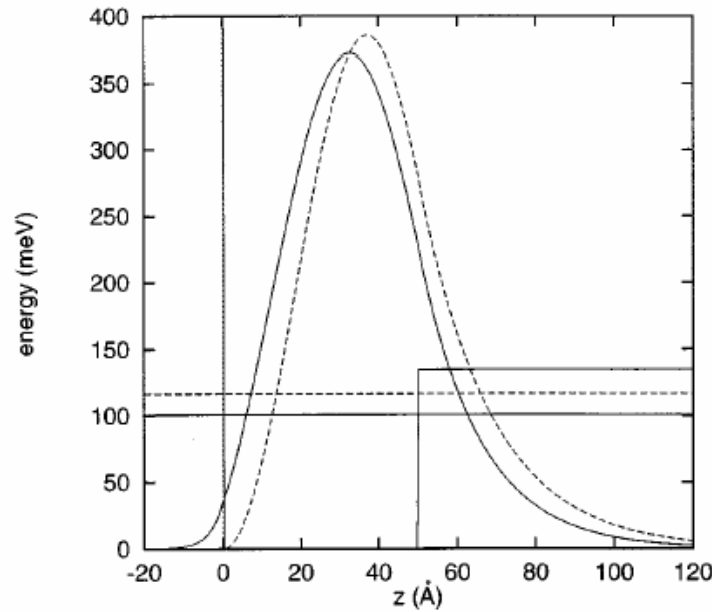
dans laquelle  $\mu \propto \sigma$  est le moment magnétique des électrons. Si l'on introduit dans cette relation le fait que le champ électrique est perpendiculaire au plan de propagation des électrons, il apparaît clairement que le champ magnétique résultant est conforme à l'expression de l'Hamiltonien Rashba [Bychkov84]

$$(2.10) \quad H_{SO} = \alpha_R (\sigma \times k) \cdot v$$

Dans cette relation interviennent un terme de couplage  $\alpha_R$  qui en première approximation est proportionnel au champ électrique  $E_z$ . Nous donnerons des ordres de grandeur de ces valeurs plus tard dans ce chapitre, lorsque notamment nous considérerons le spinFET doté d'un puits quantique d'InAs ; il se trouve que pour les semiconducteurs à faible gap, certains théoriciens prédisent que cet effet est prépondérant par rapport à l'effet d'asymétrie microscopique du cristal [Luo90]. Généralement, on s'accorde à penser que ces effets sont comparables [Silva92].

Montrons maintenant que l'arrangement des couches épitaxiées peut avoir une influence capitale sur le spin des porteurs qui y sont confinés [Silva97]. C'est ici par l'allure de la bande de conduction, et ainsi l'asymétrie de la fonction enveloppe des porteurs que cette influence s'opère.

Pour prendre un exemple concret, considérons les travaux de modélisation de Andrada e Silva *et al.*, qui étudient une structure asymétrique de type AlAs/GaAs/AlGaAs. La figure 2.2 montre l'allure de la fonction d'onde des porteurs confinés dans ce type de structure, qui induit une asymétrie suivant l'axe de croissance, et la séparation Rashba qui en découle.



**Figure 2.2** *Allure de la fonction d'onde des électrons confinés dans un puits quantique de GaAs entre des couches infinies d'AlAs et de GaAlAs ; en pointillés, l'allure de cette fonction d'onde en considérant que la barrière inférieure est infinie, et qu'ainsi la fonction d'onde des porteurs ne la pénètre pas [Silva97]*

La différence notable que l'on peut relever entre le cas où l'on laisse pénétrer les barrières par les fonctions d'onde s'explique par les conditions limites dépendant du spin des porteurs, qui s'ajoutent au splitting total.

Lorsque l'on applique un champ électrique à une hétérojonction symétrique, le même effet peut être observé, à ceci près que la pénétration de la partie évanescence de la fonction d'onde des porteurs dans les barrières est facilitée par un profil triangulaire des bandes de conduction et de valence [Silva97]. Les effets d'interfaces devraient être plus importants, mais nous les négligerons en première approximation.

Ici  $\alpha_R$  de la relation (13) dépend essentiellement du champ électrique externe, compte tenu du fait que l'hétérojonction est symétrique

$$(2.11) H_{SO} = \beta E_z (k_y \sigma_x - k_x \sigma_y) \cdot v$$

Sous l'effet d'un champ externe  $E_z$  le spin d'un porteur injecté dans un puits précesse. C'est cet effet que nous allons exploiter par la suite pour le spinFET.

**b) Effet Dresselhauss dû à la symétrie  $T_d$  des III-V**

Des effets comparables à ceux cités précédemment peuvent être observés dans un cristal qui ne présente pas de centre de symétrie d'inversion. L'expression de l'Hamiltonien du couplage spin-orbite a cette fois-ci pour expression

$$(2.12) H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \nabla V(r) \times p \cdot \sigma = \hbar \Omega \cdot \frac{\sigma}{2}$$

Les semiconducteurs III-V n'ont pas de centre d'inversion, puisqu'ils appartiennent au groupe de symétrie tétraédrique  $T_d$ . Les termes  $\nabla V(r)$  et  $p$  se transforment donc tous deux comme des vecteurs du groupe  $T_d$  (représentation  $\Gamma_{15}$ ). Le produit suit donc les transformations de la représentation  $\Gamma_{25}$ , dont la représentation irréductible est définie par les fonctions

$$(2.13) \quad x(y^2 - z^2), \quad y(z^2 - x^2), \quad z(x^2 - y^2).$$

Dans la relation (16),  $\Omega$  varie comme le produit de  $\nabla V(r)$  et  $p$ ; la représentation irréductible est par conséquent [Dresselhaus55].

$$(2.14) \quad \Omega(k) \propto [k_x(k_y^2 - k_z^2)\hat{x} + k_y(k_z^2 - k_x^2)\hat{y} + k_z(k_x^2 - k_y^2)\hat{z}]$$

Notamment, et c'est cette propriété que nous exploiterons plus tard dans ce chapitre pour le spinFET, l'on peut trouver un axe de croissance et une direction de transport telle que le vecteur de précession induit par effet Rashba soit colinéaire au vecteur de précession induit par l'effet Dresselhaus [Murzyn03]. Le mécanisme de relaxation de spin correspondant dit de D'Yakonov-Perel [D'yakonov71], qui domine à des températures supérieures à 77K, disparaît. Nous étairions cet argument dans le paragraphe consacré au spinFET.

#### 4. Mécanismes de décohérence de particules en mouvement par l'interaction spin-orbite

Lorsqu'un électron est en mouvement dans un cristal, il est impossible de découpler sa composante spinorielle de sa composante orbitale. Pour expliquer ce fait, le modèle le plus simple est celui de Bohr-Thomas, dans lequel on considère la précession d'un électron autour d'un noyau. Dans le référentiel de l'électron au repos, la précession du noyau donne lieu à un courant de la forme

$$(2.15) \quad \vec{j} = -Ze\vec{v}$$

Ce courant occasionne un champ magnétique dont l'expression est

$$(2.16) \quad \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{j} \times \vec{r}}{r^3} = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3}$$

Le spin de l'électron est couplé à ce champ magnétique effectif : c'est le couplage spin-orbite. Dans un cristal semiconducteur en particulier, les états propres ne sont pas des états propres de spin, car l'on ne peut pas factoriser la fonction d'onde des porteurs en un produit de composantes pures de spin et d'orbite. On parle alors de pseudospin ; ce sont ces états qui sont doublement dégénérés dans les semiconducteurs centro-symétriques.

##### a) Décohérence par diffusion élastique

Dans un semiconducteur, un porteur dans un état propre de vecteur  $k$  et de spin  $\uparrow$  a une probabilité non nulle de diffuser vers des états  $k'\uparrow$  et  $k''\downarrow$ . Ce changement d'état est d'autant plus aisé qu'il n'y a aucune raison, dans le cas considéré, que le phénomène de goulot énergétique ne l'atténue. Il s'agit en effet d'évènements élastiques : dans les systèmes centro-symétriques en particulier, la symétrie d'inversion induit la relation



$$(2.17) E_n(k) = E_n(-k)$$

Or la symétrie d'inversion temporelle, connue aussi comme la dégénérescence de Kramers, implique

$$(2.18) E_n(k) = E_{-n}(-k)$$

Nous obtenons par conséquent la relation vérifiée notamment par des particules de spin  $\frac{1}{2}$

$$(2.19) E_{s=\frac{1}{2}}(k) = E_{s=-\frac{1}{2}}(-k)$$

Ce phénomène de décohérence est connu sous le nom de ses découvreurs, Elliot-Yaffet [Yafet63]. Il est exacerbé par la présence d'impuretés qui augmentent la probabilité d'évènements diffusifs. Nous verrons par la suite dans quelle mesure il affecte nos composants, notamment en fonction du dopage.

### b) Déphasage et décohérence par précession

La présence d'un champ magnétique inhomogène peut de même conduire au déphasage ou à la décohérence du spin des porteurs. Pour illustrer ce phénomène, considérons un champ magnétique orienté suivant  $x$ , les porteurs étant quant à eux polarisés en spin suivant  $z$ . Le champ fait précesser le spin des particules dans le plan  $yz$ ; s'il est constant, la précession est homogène, et globalement la polarisation est conservée. Dans le cas contraire, la précession sera différente suivant les porteurs, provoquant ainsi la décroissance globale de la polarisation.

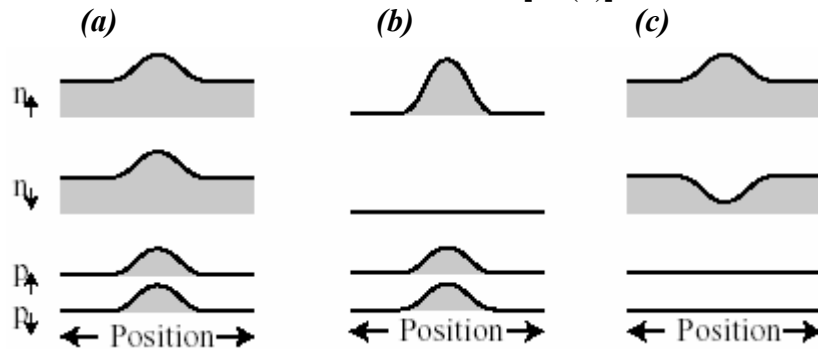
Deux régimes sont cependant à distinguer, le cas le plus simple étant celui où le « temps de vol » moyen  $\tau_l$  est beaucoup plus grand que le temps de précession  $\tau_p$ ; le spin effectue alors un grand nombre de précessions avant que le porteur ne rencontre un centre de diffusion. Le temps de relaxation est dans ce cas  $\tau_l$ . Dans le cas contraire où le transport est beaucoup plus rapide que la précession, on peut définir un champ total  $H(r) = H_0 + \delta H(r)$  composé d'une partie autour de laquelle précessent l'ensemble des porteurs en moyenne et d'une partie variant de manière aléatoire avec la position des porteurs, conduisant à la relaxation de leur spin.

L'origine de ce champ magnétique inhomogène peut être multiple; dans notre cas, il a pour essence l'absence de centre d'inversion de la structure zinc-blende des semiconducteurs III-V. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude de ce champ magnétique effectif.

### c) Influence du dopage $n$ sur la relaxation pendant le transport

Le transport de porteurs polarisés dans le semiconducteur est sujet à un effet qui découle directement de la densité d'état de conduction, et donc du dopage du semiconducteur. Il a été décrit par Flatté *et al.* [Flatté00, Awschalom02]. Trois cas sont à considérer, dans lesquels la mobilité, la longueur de diffusion et le temps de relaxation sont très différents (figure 2.3).

La création d'un déséquilibre local de la population de porteurs dans un semiconducteur intrinsèque, par exemple l'injection localisée d'un paquet d'électron  $[\Delta n(x)]$ , s'accompagne systématiquement d'un changement local de la densité de population de porteurs complémentaires, ici de trous dans la bande de valence  $[\Delta p(x)]$  (figure 2.3a).



**Figure 2.3** Profil de la densité d'états des diverses bandes participant à la conduction des porteurs. (a) Le paquet de porteurs est polarisé en charge, le semiconducteur est dopé ; (b) le paquet est polarisé en spin, le semiconducteur n'est pas dopé ; (c) le paquet est polarisé en spin et se déplace dans un semiconducteur dopé

Cette propriété est à l'origine des propriétés de transport de paquets de porteurs au sein des semiconducteurs. Flatté *et al.* ont tenté de le transposer au transport de porteurs polarisés en spin. Dans les figures 2.3b et 2.3c, on injecte localement un paquet d'électrons polarisés en spin dans le semiconducteur; compte tenu du fait du régime de faible densité d'état dans les semiconducteurs intrinsèques, cette injection s'accompagne d'une variation de la densité d'état de trous dans la bande de valence. Dans ce cas, les mobilité et diffusion peuvent être décrite par les relations

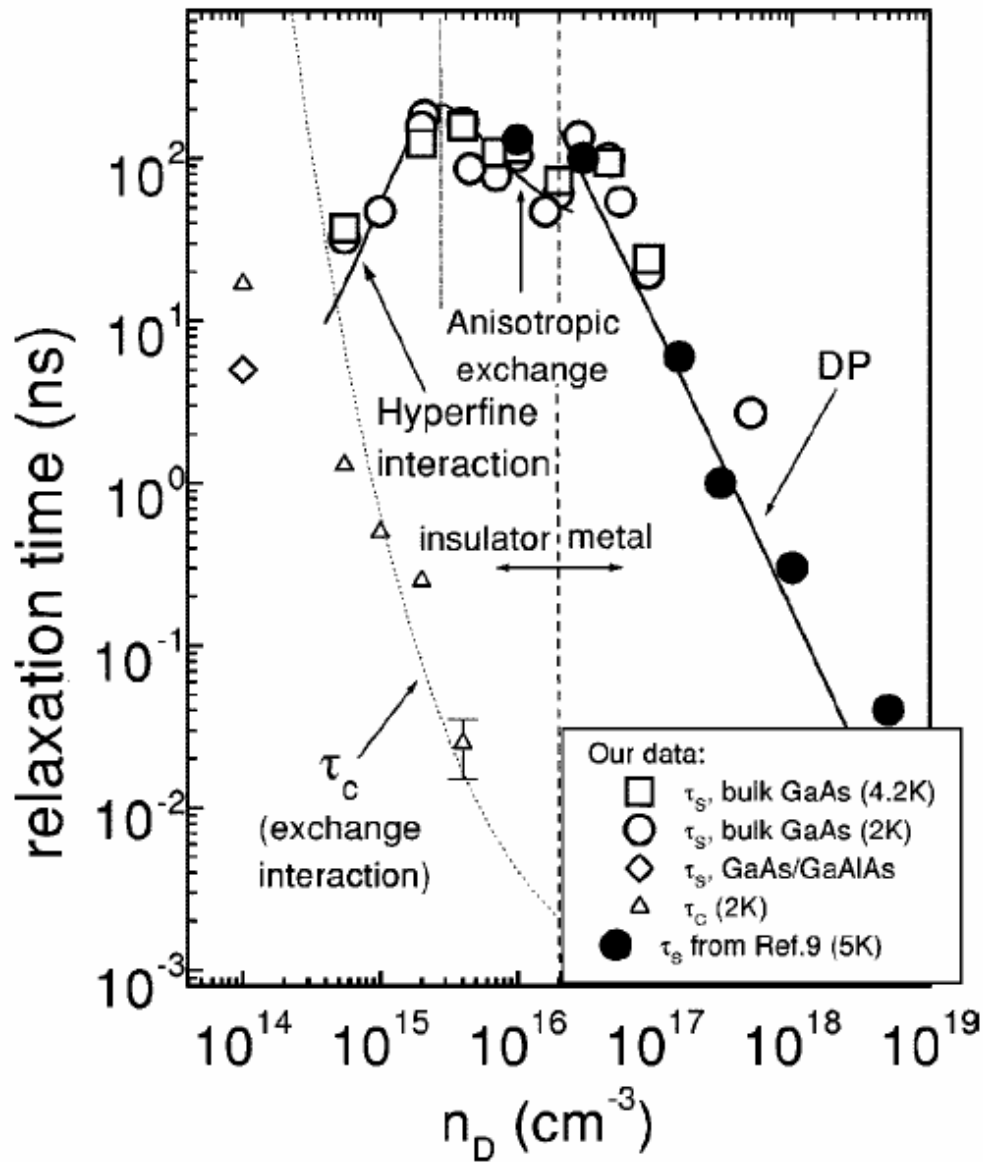
$$(2.20) \quad \mu_a = \frac{(n-p)\mu_e\mu_h}{n\mu_e + p\mu_h}, \quad D_a = \frac{n\mu_e D_h + p\mu_h D_e}{n\mu_e + p\mu_h}$$

Pour un semiconducteur dopé  $n$ , et donc dans lequel  $n \gg p$ , la constante de diffusion  $D_a$  vérifie  $D_a \approx D_h$ , et la mobilité  $\mu_a \approx \mu_h$ . Ainsi, le phénomène de transport du paquet de charges est gouverné par les trous.

Le même phénomène peut être observé dans le cas d'un transport d'électrons polarisés en spin dans un semiconducteur intrinsèque. En effet dans ce cas l'augmentation locale d'une population d'électrons polarisés  $\Delta n_{\uparrow\text{ou}\downarrow}(x)$  implique aussi une augmentation locale de la population d'électrons  $\Delta n(x)$ . Comme dans un semiconducteur intrinsèque cette augmentation provoque aussi une augmentation locale de la population de trous  $\Delta p(x)$ , nous nous retrouvons dans la configuration du transport de charges dans un semiconducteur dopé  $n$ , gouverné par la mobilité et la constante de diffusion des trous.

Le cas d'un transport polarisé en spin dans un semiconducteur dopé  $n$  est différent, puisque lorsque le dopage est suffisant, la bande de conduction est dégénérée. La création locale d'une population d'électrons polarisés  $\Delta n_{\uparrow}(x)$  peut donc s'accompagner d'une diminution significative de la population polarisée de manière complémentaire  $\Delta n_{\downarrow}(x) = -\Delta n_{\uparrow}(x)$ . On a ainsi la relation  $\Delta p(x) = \Delta n_{\downarrow}(x) + \Delta n_{\uparrow}(x) = 0$ . Par analogie avec l'équation (2.20), et compte

tenu du fait que  $\mu_{e\uparrow} = \mu_{e\downarrow}$  et  $D_{e\uparrow} = D_{e\downarrow}$ , nous pouvons conclure que dans le cas de la figure 2.3c  $\mu_c = \mu_e$  et  $D_c = D_e$ .



**Figure 2.4** Temps de relaxation de spin en fonction de la densité de dopants

Le phénomène de diffusion, dans ce cas, ne dépend que des électrons. La diffusion du paquet est donc décrite par la relation

$$(2.21) \quad eD = -\mu \frac{\int_0^\infty N(E) f_0(E) dE}{\int_0^\infty N(E) (\partial f_0(E) / \partial E) dE}$$

Dans laquelle  $N(E) = \frac{(2E)^{1/2} m^{3/2}}{(\pi^2 \hbar^3)}$  est la densité d'état d'électrons,  $f_0$  est la fonction de répartition de Fermi. Dans la limite de basse densité,  $(\partial f_0(E) / \partial E) = -\frac{f_0(E)}{kT}$ , et donc

$eD = \mu kT$ . Pour des systèmes dégénérés,  $\frac{eD}{kT\mu} > 1$ . Pour une densité de dopage de  $10^{16}.cm^{-3}$ , ce rapport vaut environ 12 [Flatté00]. Ceci explique l'ordre de grandeur observé entre la diffusion de spin dans le semiconducteur intrinsèque et le semiconducteur légèrement dopé à 1,6K par Kikkawa et Awschalom [Kikkawa99].

On pourrait donc s'attendre à ce que la longueur de diffusion de spin augmente avec le dopage ; c'est sans prendre en compte toutefois le mécanisme de relaxation de D'yakonov – Perel. Les centres donneurs sont en effet autant d'impuretés sur lesquelles les porteurs peuvent diffuser de manière élastique. A partir d'une certaine concentration de dopants, ce mécanisme prend le pas sur les effets d'une dégénérescence de la bande de conduction.

Dzhioev *et al.* ont réuni dans la référence [Dzhioev02] les points expérimentaux permettant de dégager une tendance de l'évolution du temps de relaxation en fonction de la densité de dopage  $n$  (figure 2.4).

## C. Porteurs confinés dans la zone active

### 1. Interaction d'échange anisotrope

Cette interaction domine à basse température, typiquement en dessous de 40K [Wagner93]. Une description exhaustive de ce mécanisme proposée en 1976 par Bir, Aronov et Pikus [Bir76] est disponible dans la référence [Flatté00].

Les spins d'un électron et d'un trou fortement localisés, par exemple dans une boîte quantique, sont couplés par une interaction d'échange. Cette interaction est isotrope, si l'on néglige les effets induits par le cristal :

$$(2.22) \hat{H}_{ech} = 2J\vec{S}_h\vec{S}_e$$

dans laquelle  $J$  est une constante d'échange. Cette interaction conserve le spin total de l'exciton, dans le cas où elle est isotrope. Elle ne cause pas de relaxation de spin, et c'est elle qui définit la structure de spin de la bande d'impureté dans les semiconducteurs dopés  $n$  à basse température [Ponomarev99].

Si toutefois l'on prend en compte l'asymétrie de la boîte quantique dans lequel est confiné l'exciton, la forme de l'interaction d'échange devient plus complexe :

$$(2.23) \hat{H}_{ech} = A_{\alpha\beta}S_{h\alpha}S_{e\beta}$$

Dans laquelle  $A_{\alpha\beta}$  est un tenseur de rang 2 défini par la symétrie de la structure. Cette interaction a pour origine le couplage spin-orbite ; elle est connue sous le nom de ses découvreurs, Dzyaloshinskii et Moriya [Dzyaloshinskii58], et peut s'écrire sous la forme

$$(2.24) H_{DM} = \vec{d} \cdot [\vec{S}_h \times \vec{S}_e]$$

dans laquelle  $\vec{d}$  est reliée à la partie asymétrique du tenseur  $A$  :

$$(2.25) A_{\alpha\beta} - A_{\beta\alpha} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} d_\gamma$$

L'Hamiltonien des particules confinées dans les boîtes n'est pas diagonal, il est à l'origine du fait que les états propres de spin dans les boîtes quantiques sont des combinaisons linéaires d'états polarisés linéairement [Bayer02]. Il a été récemment démontré qu'en excitation résonante, la polarisation linéaire de l'émission peut être maintenue sur l'ensemble de la durée de vie de l'exciton, contrairement à la polarisation circulaire qui chute rapidement [Paillard01]. Le rendement de polarisation circulaire atteint une valeur de 3% en des temps inférieurs à la dizaine de picoseconde [Kalevich99]. Le faible rendement d'une boîte quantique en terme de polarisation circulaire limite le rendement global de la structure, rabaissant les niveaux d'émission et par là même détériorant la qualité de la caractérisation de l'injection. Pourtant, dans certaines conditions, i.e. en prédominant ces mêmes boîtes quantiques, l'on peut atteindre des polarisations supérieures à 10%. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans le paragraphe suivant.

## 2. Blocage par interaction avec le spin des noyaux

Des travaux théoriques récents [Kaetskii02] reprennent l'hypothèse selon laquelle les interactions d'échange sont négligeables devant l'interaction hyperfine des électrons avec les moments magnétiques nucléaires dans le cas de trions  $X^+$ ; ces travaux considèrent cependant des trions à l'état fondamental, car pendant la phase de thermalisation il est reconnu que l'interaction d'échange anisotrope prédomine [Merkulov02].

Cette théorie a le mérite d'expliquer les deux régimes que nous observerons en fin de chapitre, dans la figure 2.19 : un premier pendant lequel la décroissance de la polarisation est exponentielle, puis un second où la polarisation se stabilise.

Trois mécanismes de relaxation par interaction avec les noyaux sont à considérer : la précession du spin de l'électron dans le champ magnétique hyperfin global gelé des noyaux, la précession des moments magnétiques nucléaires dans le champ hyperfin de l'électron, et enfin l'interaction dipolaire entre les noyaux. Les temps caractéristiques de ces trois mécanismes sont respectivement  $\approx 1ns$ ,  $\approx 1\mu s$  et  $100\mu s$  respectivement pour une boîte quantique contenant  $10^5$  noyaux, ce qui nous amène à ne considérer que la précession du spin de l'électron dans le champ des noyaux [Merkulov02].

L'Hamiltonien de cette interaction est de la forme

$$(2.26) \quad \hat{H}_{cont} = \frac{16\pi}{3} \mu_B \sum_j \frac{\mu_j}{I_j} (\hat{S} \cdot \hat{I}_j) \delta(r - R_j)$$

Dans laquelle  $\mu_j$ ,  $\hat{I}_j$  et  $R_j$  sont respectivement le moment magnétique, le spin et la position du  $j^{\text{ème}}$  noyau.

La séparation énergétique des électrons  $S$  et  $P$  est beaucoup plus grande que l'énergie de cette interaction, et par conséquent on peut traiter le problème à l'aide de la théorie des perturbations au premier ordre

$$(2.27) \quad \hat{H}_{hf} = \frac{V_0}{2} \sum_j A^j |\psi(R_j)|^2 (\hat{I}_x^j \hat{\sigma}_x + \hat{I}_y^j \hat{\sigma}_y + \hat{I}_z^j \hat{\sigma}_z)$$

Où  $\psi(R_j)$  est la fonction enveloppe au  $j^{\text{ème}}$  noyau, et  $\hat{\sigma}_\alpha$  la projection du spin sur l'axe  $\alpha = x, y, z$ . On en déduit le champ magnétique effectif

$$(2.28) B_N = \frac{V_0}{\mu_B g_e} \left\langle \sum_j A^j |\psi(R_j)|^2 \hat{I}^j \right\rangle_N$$

dans laquelle  $g_e$  est le facteur de Landé de l'électron. La moyenne est prise sur l'ensemble  $N$  des fonctions d'ondes des noyaux. En considérant que la distribution des champs magnétiques nucléaires dans le référentiel de l'électron est gaussienne,

$$(2.29) W(B_N) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \Delta_B^3} \exp \left[ -\frac{(B_N)^2}{\Delta_B^2} \right]$$

et que tous les noyaux dans le GaAs ont le même spin  $I^j = I = \frac{3}{2}$ , on remonte au champ magnétique effectif dans lequel précessent les électrons. Ce champ est fixe, compte tenu des deux ordres de grandeur qui séparent les temps de précession de l'électron dans le champ magnétique effectif des noyaux et celui des noyaux dans le champ de l'électron. Comme dans n'importe quel champ magnétique fixe  $B$ , la précession du spin  $S$  est définie par

$$(2.30) S(t) = (S_0 \cdot n)n + \{S_0 - (S_0 \cdot n)n\} \cos \omega t + [\{S_0 - (S_0 \cdot n)n\} \times n] \sin \omega t$$

Dans laquelle  $S_0$  est la polarisation initiale,  $\vec{n} = \frac{\vec{B}}{B}$  un vecteur unitaire définissant l'orientation du champ magnétique effectif, et  $\omega = \frac{g_e \mu_B B}{\hbar}$  la pulsation de Larmor. Appliqué au cas qui nous intéresse, et en moyennant la précession sur la distribution du champ de l'équation (2.29), Merkulov *et al.* ont pu déterminer la dépendance temporelle de la polarisation de spin de l'électron

$$(2.31) \langle S(t) \rangle = \frac{S_0}{3} \left\{ 1 + 2 \left[ 1 - 2 \left( \frac{t}{T_\Delta} \right)^2 \right] \exp \left[ -\left( \frac{t}{T_\Delta} \right)^2 \right] \right\}$$

Dans laquelle

$$(2.32) T_\Delta = \frac{\hbar}{\mu_B g_e \Delta_B} = \hbar \sqrt{\frac{3N_L}{16 \sum_j I^j (I^j + 1) (A^j)^2}}$$

Si nous analysons l'équation (2.31), nous remarquons qu'en effet deux régimes peuvent être distingués ; dans un premier temps

$$(2.33) \langle S(t) \rangle \approx \frac{S_0}{3} \exp \left[ -\left( \frac{t}{T_\Delta} \right)^2 \right], \quad t \ll T_\Delta$$

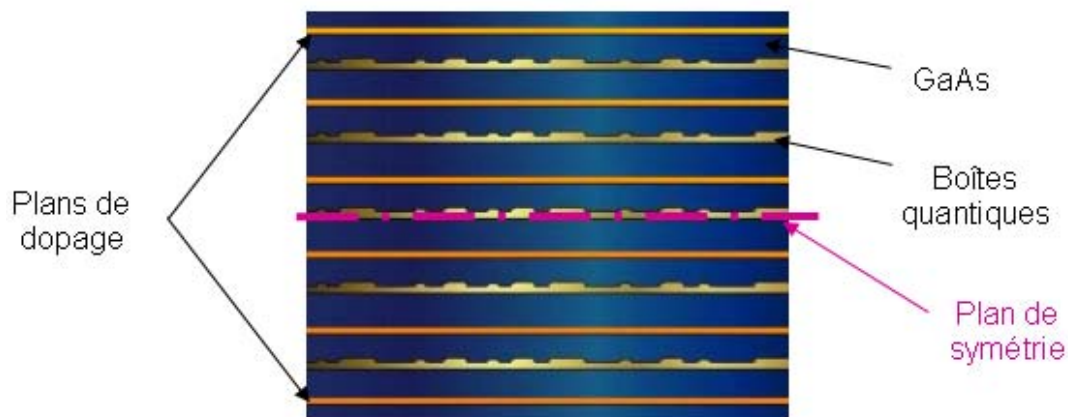
Qui traduit une décroissance exponentielle de la polarisation des états de spin des électrons. Ensuite vient le régime de stabilisation

$$(2.34) \langle S(t) \rangle \approx \frac{S_0}{3}, \quad t \gg T_\Delta$$

Les expériences récentes de Braun *et al.* [Braun05] tendent corroborer cette hypothèse, car l'application d'un champ faible de 100mT perpendiculaire à la structure annule la décroissance du champ, qui se stabilise à  $S_0$ . Ce champ suffit en effet pour orienter les moments magnétiques nucléaires, supprimant ainsi les mécanismes de relaxation de spin par interaction avec les moments orientés suivant les deux axes  $x, y$  de l'espace réel.

Le pré-dopage des boîtes quantiques par un trou permet d'atteindre des polarisations élevées sur toute la durée de vie des excitons confinés dans ces nanostructures. Dans les boîtes quantiques en effet, tous les mécanismes de relaxation induits par couplage spin-orbite sont fortement inhibés du fait du confinement des porteurs, et ainsi de l'absence de dispersion en  $k$ . De plus, les déphasages induits par des transitions assistées par phonons (processus d'Urbach ou de Raman) sont supprimés à basse température. Les seuls mécanismes restants sont l'interaction d'échange anisotrope entre électrons et trous et l'interaction entre les porteurs et les moments magnétiques nucléaires. Le premier est à l'origine du blocage de la polarisation dans les boîtes dopées  $n$ , comme l'ont justifié Cortez *et al.* [Cortez01], qui ont étudié les mécanismes de relaxation de trions chauds composés de deux électrons et d'un trou confinés dans des boîtes quantiques analogues aux nôtres, mais dopées  $n$ . Le second mécanisme explique le blocage de la polarisation dans les boîtes dopées  $p$ ; décrivons le plus en détail.

#### a) Définition de la structure



**Figure 2.5** Schéma de la structure permettant un blocage de la polarisation des photons émis à 33%. Afin d'éviter un mécanisme supplémentaire de décohérence par effet Rashba, la structure est rendue symétrique, évitant ainsi un gradient de potentiel dû au dopage

La structure permettant de vérifier la validité de ces mécanismes est la suivante, présentée en figure 2.5. Il s'agit en fait d'un échantillon dont les conditions de croissance des boîtes ont été décrites au premier chapitre. Entre deux plans de boîtes quantiques, on insère un plan de delta-dopage de béryllium afin de les doper à raison d'un trou chacune. On excite ensuite en résonance la transition entre le niveau des trous légers et le premier niveau des électrons. Pour éviter l'apparition d'un champ électrique et les effets de type Rashba, la structure est rendue symétrique par l'insertion de part et d'autre de la zone active d'un plan de delta-dopage de densité deux fois inférieure à celle des autres plans.

### III. Conception et caractérisation des spinLEDs

Le but premier de la spinLED est de qualifier l'injection de spin dans le matériau semiconducteur. D'autres techniques sont utilisées pour ce faire, mais elles présentent chacune leur défaut. La technique la plus courante est toute électrique ; elle repose sur le principe de la GMR, l'injection et la détection se faisant au travers de deux contacts ferromagnétiques. La résistance globale du système dépend de l'orientation relative des domaines magnétiques des contacts, parallèles ou antiparallèles. Cette technique a plusieurs défauts ; si l'on ne prend pas garde à la géométrie des électrodes d'injection et de détection en effet, les lignes de champ magnétique égarées peuvent induire un effet Hall local, et ainsi perturber la mesure. Les défauts de cette technique seront approfondis lors de l'étude du spinFET dans le paragraphe suivant. La majorité des défauts sont résolus par la méthode de caractérisation optique, et c'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'utiliser les spinLEDs pour mesurer le taux d'injection de porteurs polarisés dans le semiconducteur.

Le fonctionnement de la spinLED est *a priori* simple : les porteurs polarisés sont injectés d'un contact ferromagnétique dans la structure semiconductrice, puis acheminés vers la zone active où ils se recombinaient en photons polarisés ; la polarisation circulaire de ces photons permet de remonter au taux de polarisation des porteurs injectés.

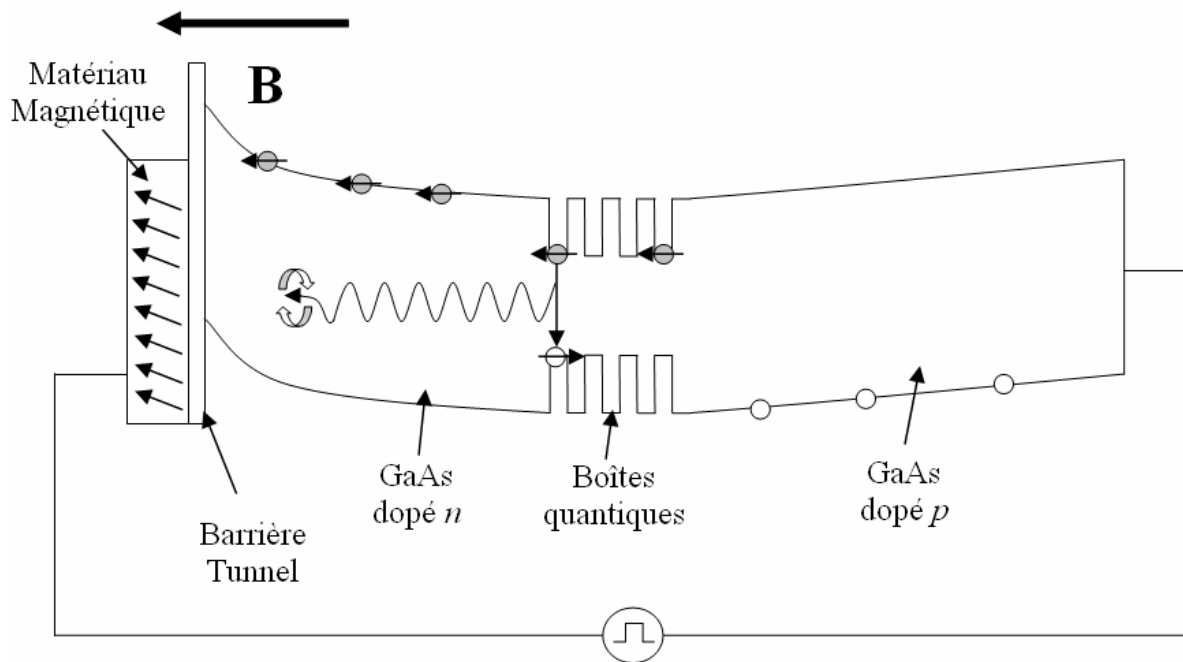
Certains points sont cependant à éclaircir ; notamment, le fait que l'on impose un champ magnétique pour orienter les domaines magnétiques des contacts, ou encore le parcours des porteurs et des photons dans la structure peuvent induire des facteurs correctifs sur le rendement global de la structure. Dans la première partie de ce paragraphe consacré aux spinLEDs, nous traiterons ces aspects d'un point de vue théorique et de manière succincte.

La deuxième partie de ce paragraphe est donc consacrée à l'adaptation des composants aux hyperfréquences, l'étude des diverses résistances, inductances ou capacités d'accès et leur parade pour augmenter la fréquence de coupure de la structure.

La dernière partie traite enfin de la réalisation et de la caractérisation des composants.

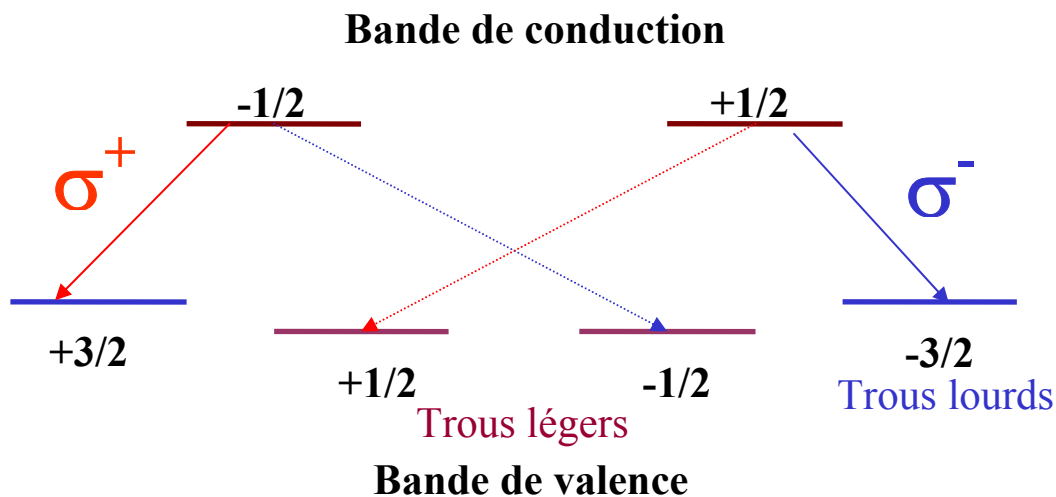


**A. Principe de la mesure optique du taux de polarisation des porteurs**



**Figure 2.6** Principe de fonctionnement de la spinLED

Comme il l'est montré dans la figure 2.6, les porteurs injectés dans la spinLED au travers des contacts magnétiques viennent se recombiner en émettant des photons dont la polarisation dépend celle des porteurs de la manière décrite dans la figure 2.7. Ce sont ces règles de sélection qui permettent de remonter à la polarisation des porteurs injectés.



**Figure 2.7** Schéma simplifié des transitions possibles entre les niveaux de valence et de conduction des boîtes quantiques

Toutefois, la polarisation circulaire des photons ne permet pas *directement* de qualifier l'injection de porteurs polarisés. En effet, plusieurs phénomènes viennent biaiser les mesures.

D'une part, le fait que l'on recueille les photons dans l'axe de la croissance impose aux domaines magnétiques du matériau aligner d'être de même alignés dans cette direction. L'axe de facile aimantation étant dans le plan du matériau magnétique utilisé ici, i.e. le cobalt,

il faut imposer un champ magnétique conséquent pour aligner les domaines magnétiques parallèlement à l'axe de croissance. Au LNMO, le champ utilisé est de 0,8T ; il ne suffit pas pour redresser de manière parfaite les moments magnétiques de l'aligneur, et il faut en tenir compte dans les calculs de polarisation. Une partie significative des photons auront en effet de ce fait une polarisation linéaire, et le rendement global de la spinLED peut être sous-estimé.

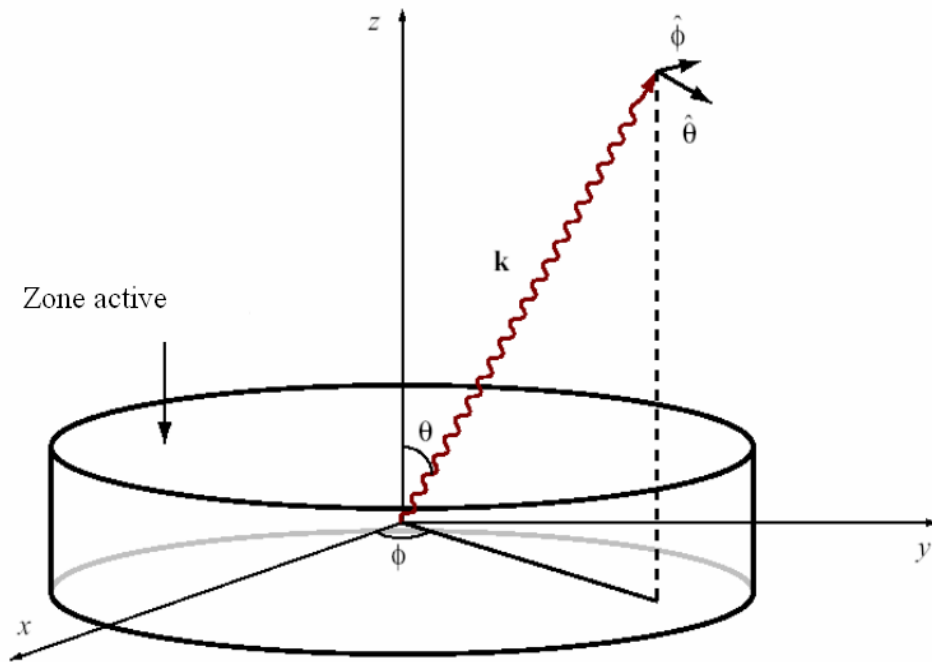
Le champ magnétique extérieur peut se coupler aux photons en occasionnant du dichroïsme magnétique ; toutefois, ce phénomène est du deuxième ordre et l'on peut le négliger dans ces expériences.

- Dans le cas où les photons traversent le matériau magnétique, leur polarisation peut être influencée par le phénomène d'effet Kerr magnéto-optique.
- Les réflexions et réfractions internes sont aussi à prendre en compte ; elles peuvent de fait changer la direction de propagation des photons et donc l'orientation de leurs axes de polarisation
- Le dernier point a été traité dans une thèse réalisée à Caltech par S. Ichiriu [Ichiriu05] et X. Cartoixa-Soler [Cartoixa03]. Ils ont quantifié l'impact sur la mesure de la polarisation des photons émis des trois facteurs essentiels que sont :
- La polarisation des photons en elle-même dépend naturellement des états initiaux et finaux des porteurs qui en sont à l'origine ;
- La *mesure* de polarisation dépend de l'orientation relative de l'analyseur et du vecteur d'onde des photons, pour une polarisation des photons donnée ;
- Le parcours des photons à l'intérieur de la spinLED n'est pas trivial ; ils subissent en effet des réflexions et des réfractions qui d'après les travaux d'Ichiriu [Ichiriu05] tendent à faire surestimer la polarisation des photons analysés pour des directions d'émission qui ne sont pas colinéaires à l'axe de croissance.

Pour mettre au point une méthode de simulation Monte Carlo de photons uniques, Cartoixa considère dans un premier temps la règle d'Or de Fermi et montre qu'elle n'explique pas la polarisation des photons émis par la zone active. C'est en fait la théorie des perturbations dépendant du temps qui lui permet de remonter à la polarisation d'un photon émis dans une direction donnée, fruit de la recombinaison entre deux bandes des cristaux. Pour un puits quantique, les fonctions de répartition des photons émis dans les directions définies, en coordonnées polaires, par les angles  $\phi$  et  $\theta$  suivent

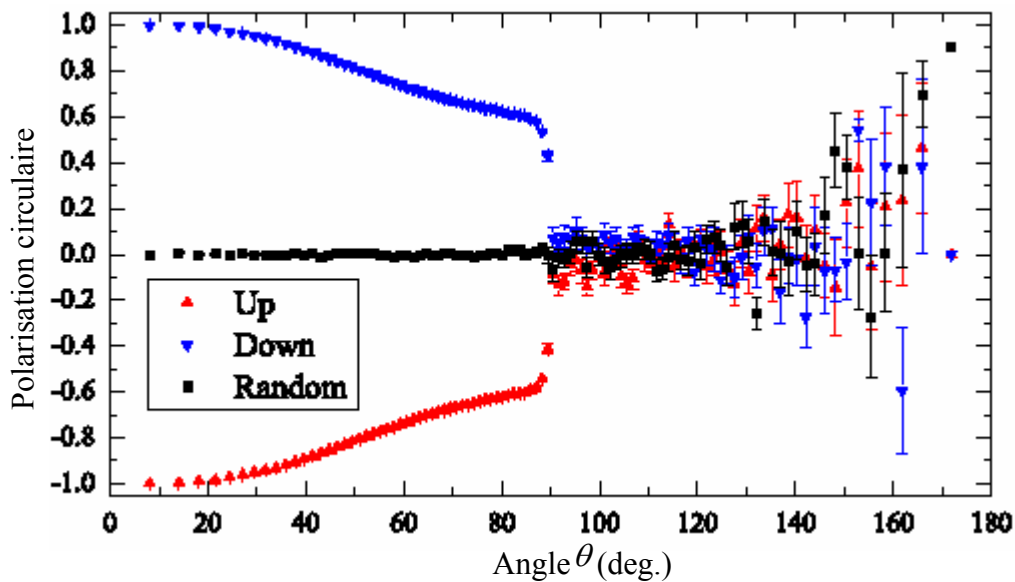
$$(2.35) \quad \begin{aligned} P_{HH}(\theta, \phi) &= \frac{3}{16\pi}(1 + \cos^2\theta) \\ P_{LH}(\theta, \phi) &= \frac{1}{16\pi}(5 - 3\cos^2\theta) \end{aligned}$$

Une fois la direction de propagation des photons déterminée, la polarisation des porteurs à l'origine de ces photons est déterminée ; elle doit être choisie entre les états  $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$  ou une combinaison linéaire  $\alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \beta \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ . De même, la bande de valence d'où proviennent les trous est choisie de manière aléatoire pour chaque photon émis.



**Figure 2.8** *Système de coordonnées polaires auquel se référer pour l'expression de (32) [Ichiriu05]*

Enfin, Ichiriu *et al.* ont utilisé les coefficients de Clebsch-Gordan pour calculer les composantes du champ électrique  $(E_{\theta}^{\uparrow}, E_{\phi}^{\uparrow})$  et  $(E_{\theta}^{\downarrow}, E_{\phi}^{\downarrow})$  à partir de la polarisation et de la bande des porteurs à l'origine des photons ; ces composantes dépendent de la direction de propagation des photons.



**Figure 2.9** *Degré de polarisation circulaire de l'émission d'un puits quantique [Ichiriu05]*

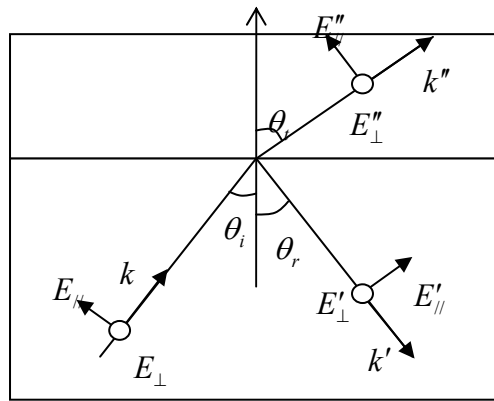
Le champ électrique global est reconstitué à partir de ces composantes déterminées de manière individuelles :

$$(2.36) E_{\gamma} = (aE_{\theta}^{\uparrow} + bE_{\theta}^{\downarrow})\hat{\theta} + (aE_{\phi}^{\uparrow} + bE_{\phi}^{\downarrow})\hat{\phi}$$

La polarisation circulaire des photons émis par un puits quantique a ainsi pu être simulée ; elle est présentée dans la figure 2.9.

La course des photons vers le détecteur ne s'arrête pas dans la zone active, et ils subissent une réfraction ou une réflexion à la sortie du semiconducteur, puis à la sortie du matériau magnétique du fait de la différence d'indice de ces milieux, comme il l'est indiqué dans la figure 2.10.

La polarisation des photons change au franchissement de l'interface entre le semiconducteur et le matériau magnétique, puis entre le matériau magnétique et l'air ; on doit *a priori* en tenir compte. La probabilité de transmission des photons dépend de l'angle  $\theta_i$  et de la puissance du faisceau incident.



**Figure 2.10** *Changement de polarisation des photons au passage d'une interface*

La structure simulée est assez proche de nos structures à puits quantiques, mais la structure des boîtes quantiques est trop différente de celle des puits pour que l'on applique ce modèle à nos structures à boîtes.

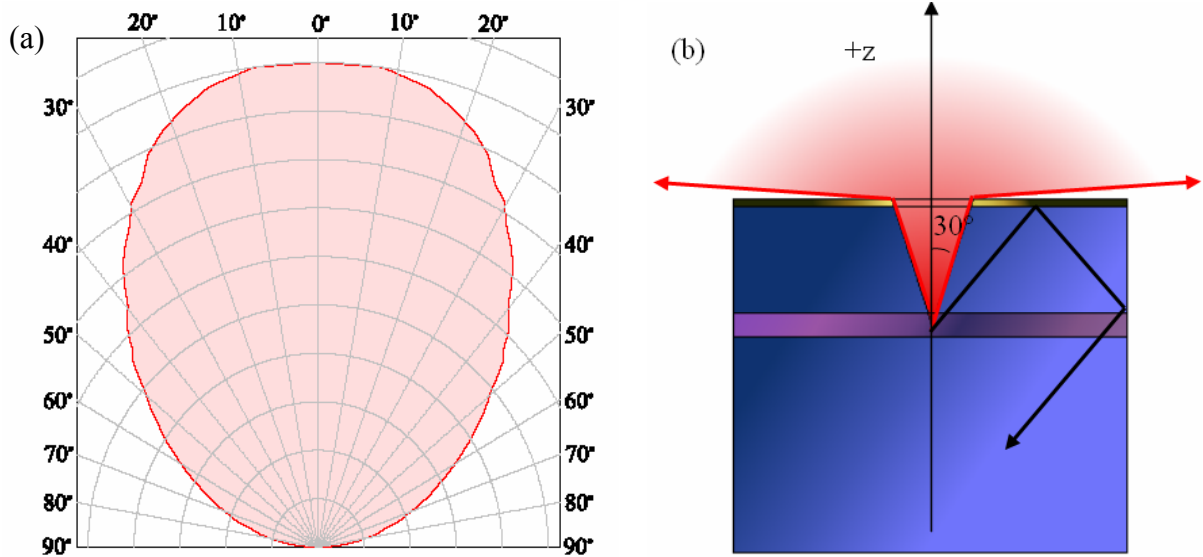
Le diagramme de radiation de la spinLED est présenté en figure 11. Les photons émis par le puits quantiques sont soit réfléchis totalement vers l'intérieur de la structure, soit émis si l'angle que fait leur vecteur d'onde avec l'axe de croissance n'excède pas 35°. En effet, la loi de Snell-Descartes nous indique que les conditions de réflexion totale sont atteintes pour un angle  $\theta$  vérifiant

$$(2.37) \sin \theta = \frac{n_{air}}{n_{Co}}$$

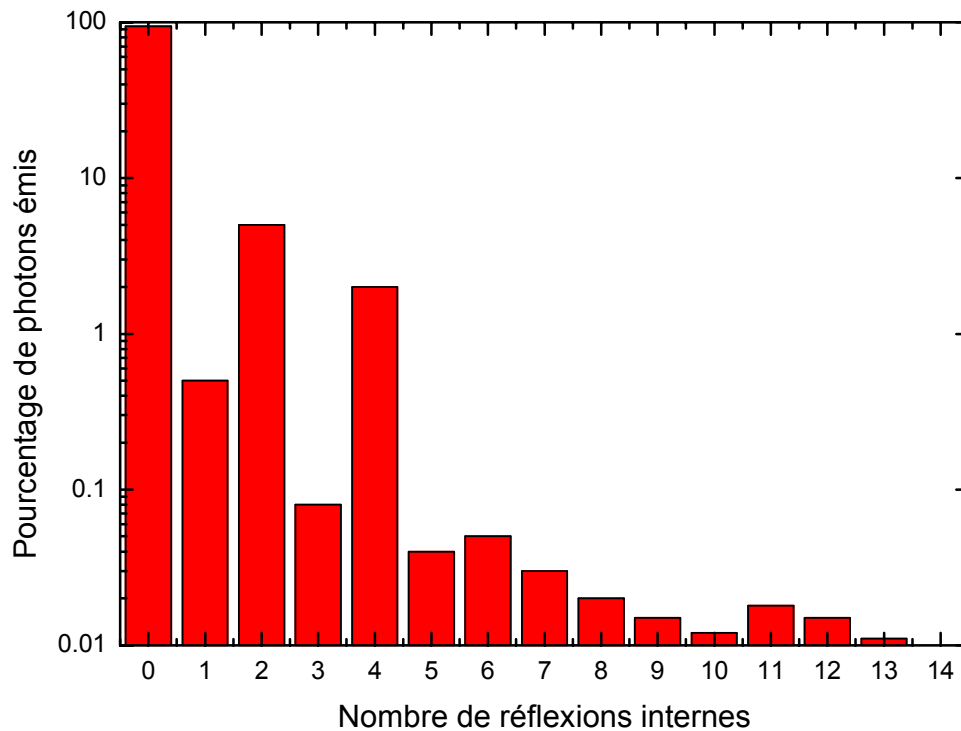
Dans laquelle  $n_{air}$  et  $n_{Co}$  sont les indices de réfraction de l'air et du cobalt, valant 1 et 1,74 respectivement.

La figure 2.11(a) montre quant à elle que 80% des photons sont émis dans un angle de 30° environ. Les photons qui sortent de la structure après avoir subi une ou plusieurs réflexions internes sont comptabilisés dans la figure 2.12. Leur contribution est négligeable, puisque 94% d'entre eux sortent sans avoir été réfléchis.

La figure 2.11(b) nous fait pleinement prendre conscience de l'importance de l'influence de la réfraction sur la polarisation des photons collectés.



**Figure 2.11** Diagramme de rayonnement d'une spinLED à puits quantique. Les photons émis par le puits au-delà de 30° subissent une réflexion totale



**Figure 2.12** Nombre de réflexions internes subis par les photons émis par une spinLED à puits quantique [Ichiri05]

Il nous faut à présent déterminer si la polarisation des photons que nous collectons est bien significative de la polarisation des porteurs injectés. Nous voyons que plus l'angle solide capté par le détecteur est fin, plus la polarisation circulaire recueillie est importante ; or c'est

elle qui témoigne de l'injection de porteurs polarisés. La précision de la mesure augmente donc avec la réduction de l'angle, mais ce, hélas, au détriment de l'intensité du signal. L'augmentation de la distance entre la caméra et l'échantillon favorise la collection de photons polarisés circulairement pour des petits angles d'incidence, mais réduit d'autant le flux de photons captés. Il nous faut donc soit trouver un compromis entre l'intensité du signal collecté et sa polarisation, soit trouver une méthode de collection qui ne fausse pas de manière dramatique la polarisation des photons collectés. Les solutions vont du couplage dans une fibre optique à la révision complète de la structure des spinLEDs.

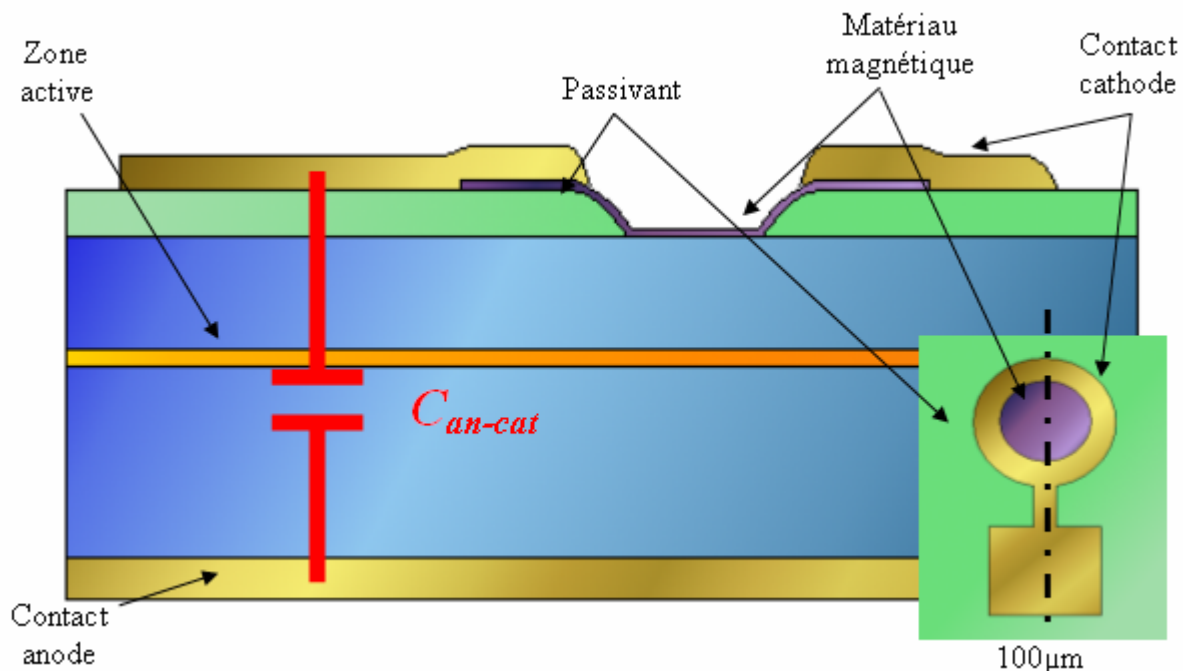
## B. Caractéristiques hyperfréquences des spinLEDs

### 1. Caractéristiques extrinsèques du composant

Considérons dans un premier temps l'ensemble des sources limitant la bande passante du composant, en excluant la zone active que nous aborderons plus tard.

La figure 2.13 est le schéma d'une spinLED basique vue en coupe (a) et vue de dessus (b). Le contact de l'anode est pris face arrière, et le substrat utilisé est dopé  $p$ .

La spinLED présentée ici est très sommaire ; toutefois, des résultats probants ont été obtenus en régime continu en utilisant ce concept avec pour zone active des puits quantiques [Jonker01, Fiederling03, Liu02] et plus récemment des boîtes quantiques [Li05].



**Figure 2.13** Schéma d'une spinLED

La fréquence de coupure de ces structures est toutefois très basse, et ce pour quatre raisons essentielles :

Les dimensions latérales minimales des pads sur lesquels le contact est pris par soudure aux ultrasons sont d'environ  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Le pad de contact de l'anode est en regard avec celui

de la cathode, ce qui induit une forte capacité parasite, nommée  $C_{an-cat}$  dans la figure 2.13, compte tenu de l'étendue des surfaces engagées ;

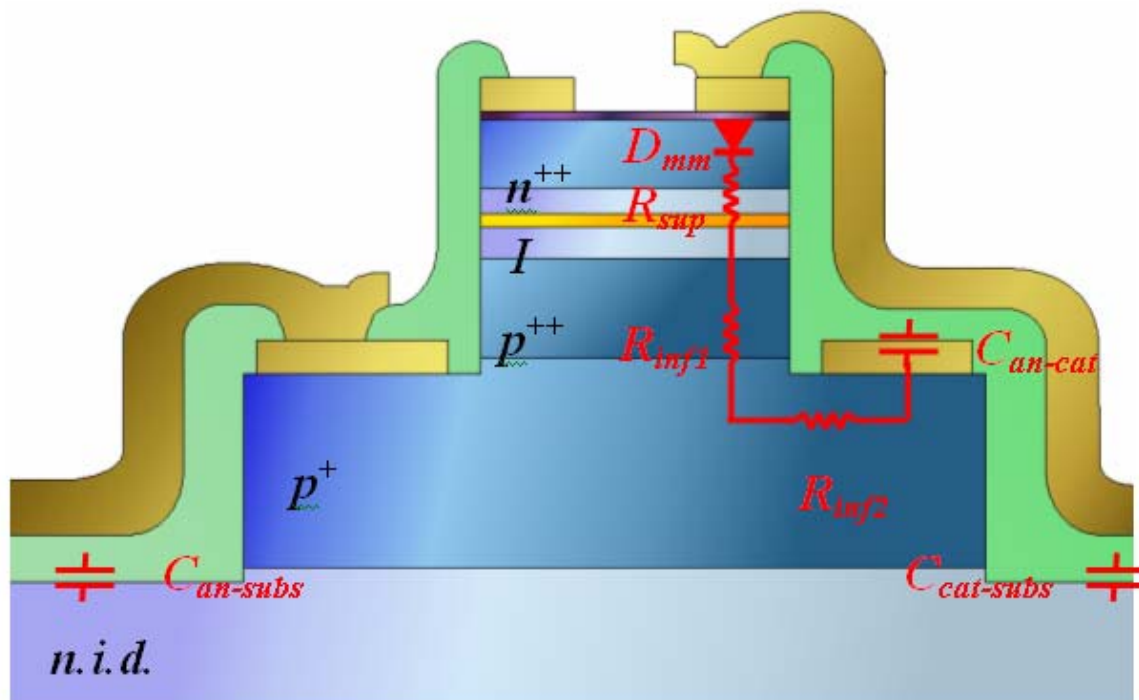
De plus, l'utilisation d'un substrat dopé  $p^+$  diminue la résistance en parallèle avec cette capacité parasite, ce qui diminue d'autant la fréquence de coupure de la structure ;

Dans la version la plus basique de la spinLED, l'absence de mesa favorise l'étalement des lignes de courant ; pour un rendement égal de la zone active il faut donc travailler à des tensions plus élevées afin d'obtenir une luminescence équivalente ;

Enfin, le diélectrique utilisé pour isoler le pad de contact de la cathode du substrat ne suffit pas pour réduire le couplage capacitif entre l'anode et la cathode. Nous verrons qu'une solution consiste à utiliser la technologie des « ponts à air », afin de désolidariser les pistes du substrat.

La figure 2.14 présente maintenant la version optimisée de la spinLED ; elle est désormais utilisable dans les hyperfréquences. Voici les principaux points qui ont été améliorés :

La technologie utilisée ici est dite « coplanaire ». En effet, les pads de contact de l'anode et de la cathode sont sur le même plan. De ce fait, les surfaces en regard sont négligeables, puisqu'elles correspondent au produit des épaisseurs respectives des pads par leurs dimensions latérales. Nous passons ainsi de  $10.000\mu\text{m}^2$  dans le cas d'une spinLED classique à  $100\mu\text{m}^2$  pour la spinLED optimisée, réduisant d'autant la capacité parasite associée ;

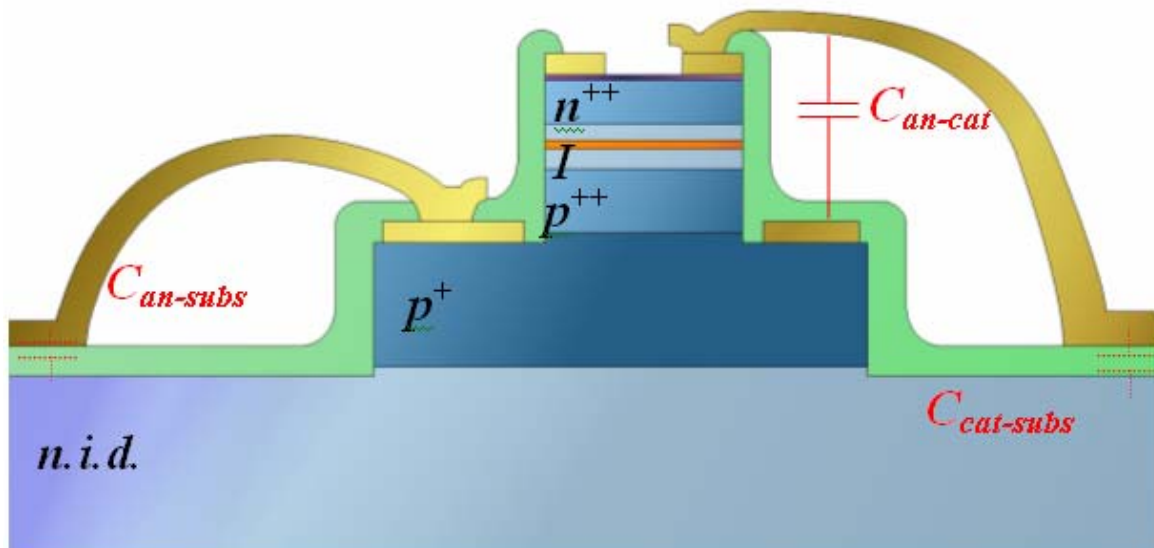


**Figure 2.14** Schéma de la spinLED optimisée avec ses couplages capacitifs et ses résistances d'accès

L'utilisation d'un substrat non intentionnellement dopé ( $n.i.d.$ ) permet d'augmenter de manière significative la valeur des résistances en parallèle avec ces capacités parasites ; cela impose toutefois de graver un premier mesa dit « d'isolation », qui ajoute une étape au procédé de fabrication ;

La gravure d'une seconde mesa permet de guider les lignes de courant et de réduire l'étendue de la zone active qui participe à l'émission de photons. La densité de courant dans cette zone est donc augmentée, et les tensions de travail sont d'autant diminuées ;

Le procédé de « ponts à air », présenté dans la figure 2.15, permet d'utiliser quelque  $3\mu\text{m}$  d'air séparant les pistes d'amenée de courant à l'anode et la cathode. L'air est un diélectrique de premier choix ( $\varepsilon \approx \varepsilon_0 \approx 8,85\text{pF.m}^{-1}$ ) ; son utilisation permet de réduire les capacités parasites indiquées dans la figure 2.13, augmentant d'autant la fréquence de coupure de la structure.



**Figure 2.15** Schéma de la spinLED à ponts à air optimisée avec ses couplages capacitifs

## 2. Caractéristiques extrinsèques liées au montage

La deuxième source de limitation est le montage du composant sur le boîtier. Les fils utilisés sont en or et leur diamètre est de  $100\mu\text{m}$  ; leur inductance est d'environ  $10\text{nH/mm}$ , d'où l'intérêt de réduire leur longueur, ou de connecter plusieurs fils en parallèle sur un même contact pour limiter l'inductance globale du contact. La soudure peut être quant à elle équivaloir à une capacité montée en série ; toutefois, sa valeur peut être négligée dans le cas d'une soudure aux ultrasons, qui est la technique que nous utilisons ici.

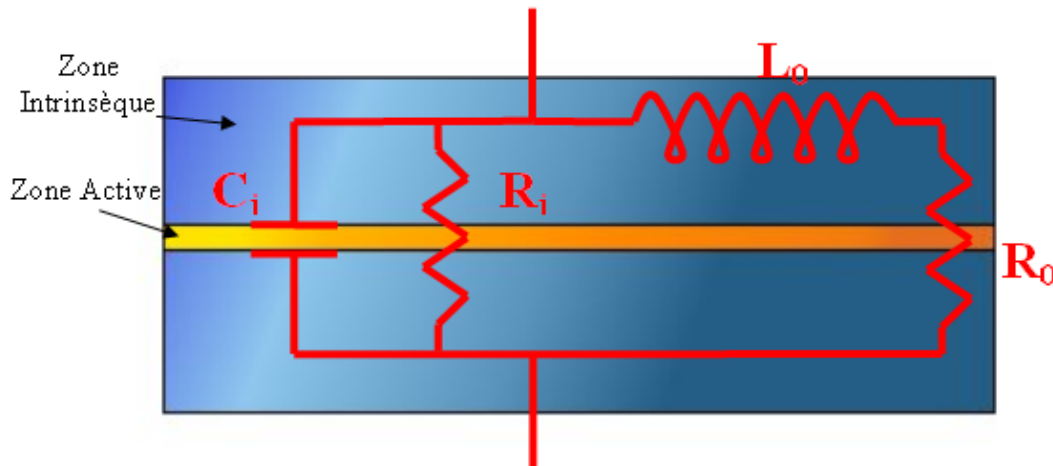
Le banc de mesure du LNMO a été conçu et optimisé par P.H. Binh. Ses tests de VCSELs fabriqués au LAAS ont été concluants ; des pulses de  $200\text{ps}$  ont ainsi pu être générés et envoyés vers les VCSELs.

## 3. Caractéristiques intrinsèques

Il nous faut à présent considérer les sources de limitation de la fréquence de coupure induites par le transit des porteurs au sein de la cavité et de la zone active. Son schéma équivalent est le suivant, présenté en figure 2.16.

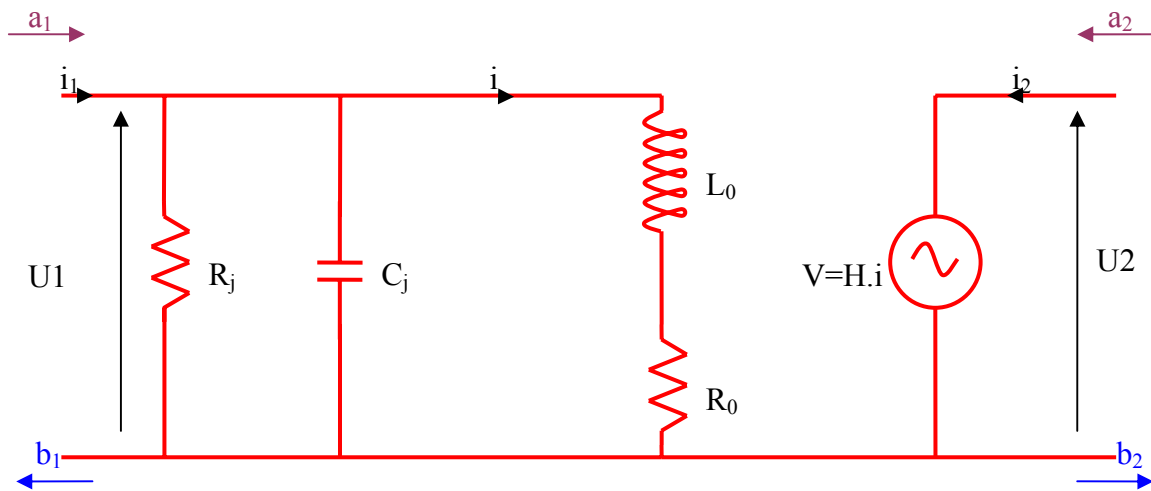
Tous les efforts ont été faits pour limiter les facteurs extrinsèques de l'amenée de courant. Si l'on peut négliger ces facteurs et ne considérer que la zone active de la spinLED, le schéma équivalent global de la structure est celui présenté en figure 2.17.





**Figure 2.16** Schéma équivalent de la zone active, constituée de plans de boîtes quantiques, et de la zone intrinsèque n.i.d

Elle est équivalente à un quadripôle fonctionnant dans le domaine des hyperfréquences attaqué par des ondes incidents  $a_1$  et  $a_2$  et d'où partent les ondes réfléchies  $b_1$  et  $b_2$ , dans le formalisme microonde.  $I_1, I_2, U_1$  et  $U_2$  sont respectivement les courants et tensions d'entrée et de sortie du quadripôle. Les calculs qui suivent sont tirés de [Rissons03].



**Figure 2.17** Schéma équivalent des zones active et intrinsèque de la spinLED, dans le formalisme micro-onde

Dans le cas de l'approche micro-onde, la fonction de transfert du courant en puissance optique de la spinLED est déterminée par les paramètres  $S_{11}$ , qui est le coefficient de réflexion électrique en entrée du composant, et  $S_{21}$ , qui est le coefficient de transmission de la spinLED. Si l'on normalise par rapport à l'impédance caractéristique  $Z_c$  de la ligne d'accès à la spinLED, nous pouvons obtenir la relation entre les impédances et les paramètres S :

$$(2.38) \quad \frac{U_1}{\sqrt{Z_c}} = u_1 = a_1 + b_1$$

$$I_1 \cdot Z_c = i_1 = a_1 - b_1$$

Dans le cas d'une approche électronique, la matrice de transfert nous permet d'écrire les relations :

$$(2.39) \quad \begin{aligned} u_1 &= Z_{11} \cdot i_1 + Z_{12} \cdot i_2 \\ u_2 &= Z_{21} \cdot i_1 + Z_{22} \cdot i_2 \end{aligned}$$

Dans notre cas, qui est une approche micro-onde, cette relation devient :

$$(2.40) \quad \begin{aligned} b_1 &= S_{11} \cdot a_1 + S_{12} \cdot a_2 \\ b_2 &= S_{21} \cdot a_1 + S_{22} \cdot a_2 \end{aligned}$$

Les coefficients de réflexion et de transmissions peuvent par conséquent être déterminés en fonction des impédances du quadripôle :

$$(2.41) \quad \begin{aligned} S_{11} &= \frac{Z_{11} - 1}{Z_{11} + 1} \\ S_{11} &= \frac{2 \cdot Z_{21}}{Z_{11} + 1} \end{aligned}$$

Revenons à la zone active de la spinLED. Si l'on pose

$$(2.42) \quad \begin{aligned} Z_j &= \frac{1}{\frac{1}{R_j} + j \cdot C_j \cdot \omega} \\ Z_0 &= j \cdot L_0 \cdot \omega + R_0 \end{aligned}$$

Les paramètres  $Z_{11}$  et  $Z_{21}$  viennent naturellement comme l'impédance équivalente des impédances  $Z_0$  et  $Z_c$  associées en parallèle :

$$(2.43) \quad \begin{aligned} Z_{11} &= \frac{Z_j \cdot Z_0}{Z_j + Z_0} \\ Z_{21} &= \frac{H \cdot Z_0}{Z_j + Z_0} \end{aligned}$$

En normalisant par rapport à l'impédance caractéristique du circuit en amont du composant, et en injectant les expressions (39) dans (38), on obtient [Rissons03] :

$$(2.44) \quad \begin{aligned} S_{11}(\omega) &= \frac{r_j \cdot r_0 - r_j - r_0 + j \cdot l_0 \cdot (r_j - 1) \cdot \omega + r_j \cdot l_0 \cdot c_j \cdot \omega^2}{r_j \cdot r_0 + r_j + r_0 + j \cdot l_0 \cdot (r_j - 1) \cdot \omega - r_j \cdot l_0 \cdot c_j \cdot \omega^2} \\ S_{21}(\omega) &= \frac{2 \cdot h \cdot r_j}{r_j \cdot r_0 + r_j + r_0 + j \cdot \omega \cdot [r_j \cdot r_0 \cdot c_j + l_0 \cdot (1 + r_j)] - l_0 \cdot c_j \cdot r_j \cdot \omega^2} \end{aligned}$$

Ces expressions peuvent être mises sous la forme d'un polynôme de Tchebycheff d'ordre 2 :

$$(2.45) S_{21}(\omega) = \frac{A_{v0}}{1 + j \cdot \omega \cdot \frac{2 \cdot \xi}{\omega_n} - \frac{\omega^2}{\omega_n^2}}$$

Avec :

Le gain en tension à  $\omega = 0$

$$(2.46) A_{v0} = \frac{2 \cdot h \cdot r_j}{r_j \cdot r_0 + r_j + r_0}$$

La pulsation naturelle du système non amortie

$$(2.47) \omega_n = \sqrt{\frac{r_j \cdot r_0 + r_j + r_0}{r_j \cdot l_0 \cdot c_j}}$$

Le facteur d'amortissement

$$(2.48) 2 \cdot \xi = \frac{r_j \cdot l_0 \cdot c_j + l_0 \cdot (1 + r_j)}{\sqrt{(r_j \cdot r_0 + r_j + r_0) \cdot r_j \cdot l_0 \cdot c_j}}$$

Dans notre cas, l'atténuation à 20GHz doit être faible. Pour conserver un gain conséquent à ces fréquences, il faut minimiser la capacité  $c_j$ , l'inductance  $l_0$  et leurs résistances associées  $r_j$  et  $r_0$ . Pour ce faire, il faut d'une part minimiser l'extension de la zone active, et d'autre part diminuer le temps radiatif  $\tau_r$  dans les structures confinant les porteurs. A priori, les boîtes quantiques ne sont pas idéales pour remplir ces conditions. En effet, d'une part ellesaturent vite du fait de leur aptitude à confiner les porteurs dans les trois directions de l'espace ; leur luminescence, comparée à un puits quantique classique, est plus faible. De plus, pour faire concorder la longueur d'onde d'émission avec le système de mesure du LNMO, nous devons effectuer un recuit des boîtes quantiques, ce qui a des conséquences néfastes sur leur niveau de luminescence. Il nous faut par conséquent multiplier les plans de boîtes pour atteindre la luminescence d'un puits, et ainsi étendre la zone active, ce qui augmente la valeur de  $c_j$  et  $r_j$ . D'autre part, *a priori*, le temps radiatif  $\tau_r$  dans les boîtes quantiques est plus long que dans les puits quantiques, ce qui devrait avoir pour conséquence l'augmentation de l'inductance  $l_0$ , et ainsi celle de l'atténuation  $\xi$ . Un article récent fait cependant état de temps de recombinaison exceptionnellement courts, de l'ordre de 450fs, dans les boîtes pré-dopées  $p$ , ce qui est notre cas [Gündoğdu04].

### C. Réalisation des spinLEDs

Plusieurs versions de spinLEDs ont été envisagées. Parmi celles-ci, nous pouvons distinguer les spinLEDs à puits quantiques de GaInAs et GaAlAs, et les spinLEDs à boîtes quantiques.

A partir de ces couches épitaxiées, les composants ont ensuite été réalisés dans la salle blanche du LAAS en sept étapes. Un masque présente plusieurs versions de composants que nous détaillerons dans la première partie de ce paragraphe. Nous présenterons ensuite le mode

opératoire de réalisation de chaque étape, pour aboutir sur quelques photos des spinLEDs en fin de process.

## 1. Epitaxie des couches

### a) SpinLEDs à puits quantiques

Deux types de spinLEDs à puits quantiques ont été épitaxiées. Il s'agit de puits de  $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{As}$  d'une part et de  $\text{Ga}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{As}$  d'autre part. Les zones actives ont toutes recouvertes de 50nm de GaAs non dopé, puis de 60nm de GaAs dopé Si à hauteur de  $10^{16} / \text{cm}^3$ , satisfaisant les conditions de moindre relaxation de spin décrites plus haut dans ce chapitre. L'ensemble de ces couches ont été épitaxiées sur substrat AXT semi isolant dopé Zn recouvertes d'un tampon de 1 $\mu\text{m}$  de GaAs dopé Be à  $10^{18} / \text{cm}^3$ .

### b) SpinLEDs à boîtes quantiques

Au sein d'une structure équivalente aux précédentes, la zone active de ces spinLEDs est constituée de boîtes quantiques. Le détail de la procédure d'épitaxie ainsi que les raisons pour lesquelles les conditions d'épitaxie ont été choisies sont explicitées dans le premier chapitre.

## 2. Fabrication des spinLEDs

Dans un premier temps, chaque spinLED a fait l'objet d'une étude en régime continu pour déterminer la viabilité des couches épitaxiées. Le contact de l'anode est alors pris face arrière.

Chaque composant réalisé a ensuite fait l'objet d'un compromis entre le niveau de signal émis et la possibilité d'atteindre le régime d'hyperfréquence. C'est pourquoi les spinLEDs ont été déclinées en trois versions principales aux mesas de diamètres différents, i.e. 20 $\mu\text{m}$ , 40 $\mu\text{m}$  et 60 $\mu\text{m}$ .

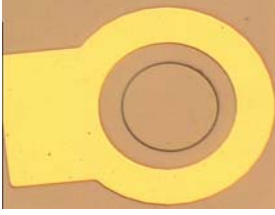
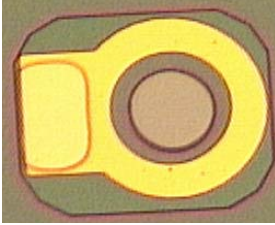
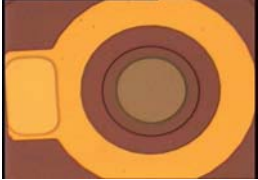
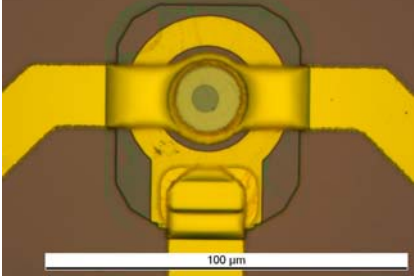
Pour chaque variante, nous avons encore divisé les spinLEDs en deux groupes : celles dont le contact entre la cathode en or se fait sur le passivant, et celle dont le contact se fait au dessus du semiconducteur, afin de prévenir les effets d'alliage entre l'or et le matériau magnétique.

La géométrie des électrodes d'injection a de même été déclinée en deux versions : la première est un simple disque plein recouvrant l'intégralité de la mesa délimitant la zone active et la seconde est un anneau qui permet aux photons émis de ne pas traverser le matériau magnétique.

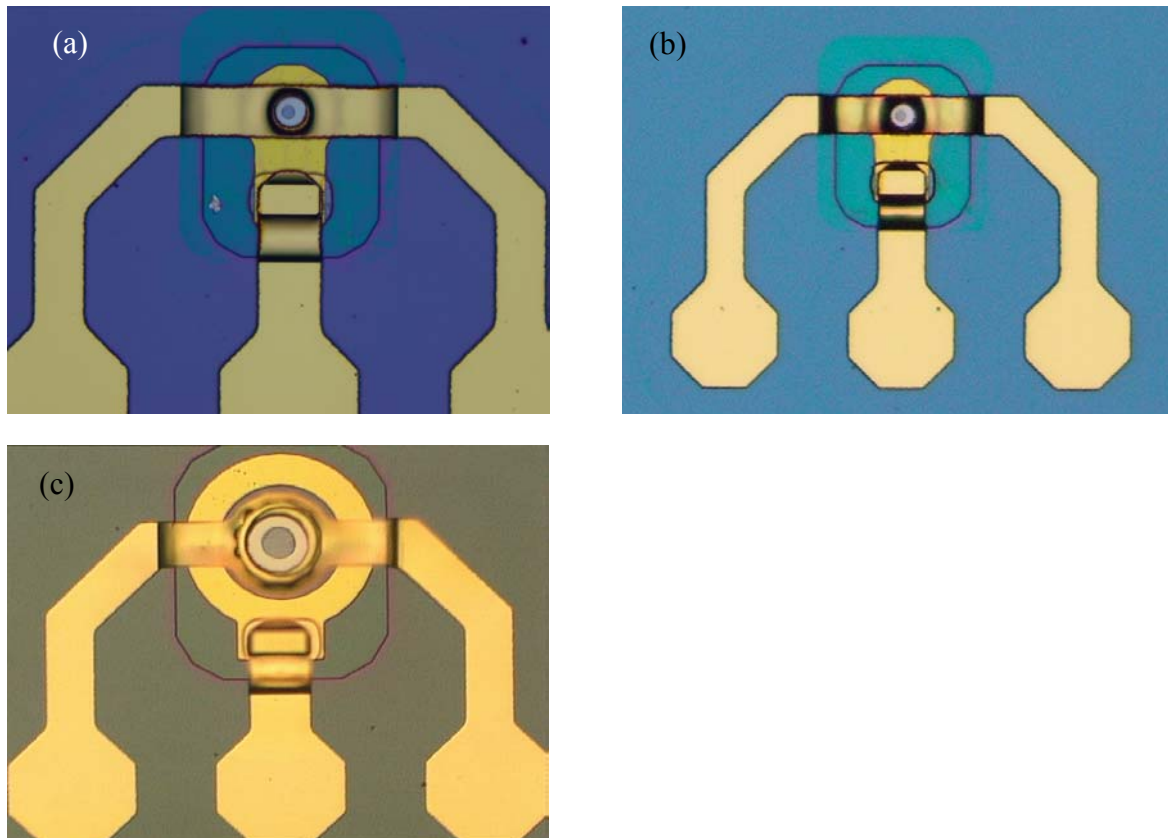
### a) Mise en œuvre technologique

Etape par étape, décrivons le procédé de fabrication des spinLEDs.

Description	Résine utilisée	Recuit	Epaisseur	Photo
Gravure du mesa de la zone active	AZ-4562		500nm	

Lift-off du contact de l'anode	AZ-5214		100nm de Ti 500nm d'Au	
Gravure du mesa d'isolation	AZ-4562		1µm	
Dépôt du passivant	-		1µm de SiO <sub>2</sub>	
Ouverture des contacts	AZ-5214		Attaque buffer HF	
Dépôt du matériau magnétique et lift-off	AZ-5214		10nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10nm Co	
Résine pont à air	AZ-5214	Fluage 1mn @100°C	100nm de Ti 1µm d'Au	
Délimitation des pistes et libération des ponts à air	AZ-6615	Recuit 20mn @60°C	Attaque Oregal	

Voici maintenant des clichés du composant final, présentés en figure 2.18.



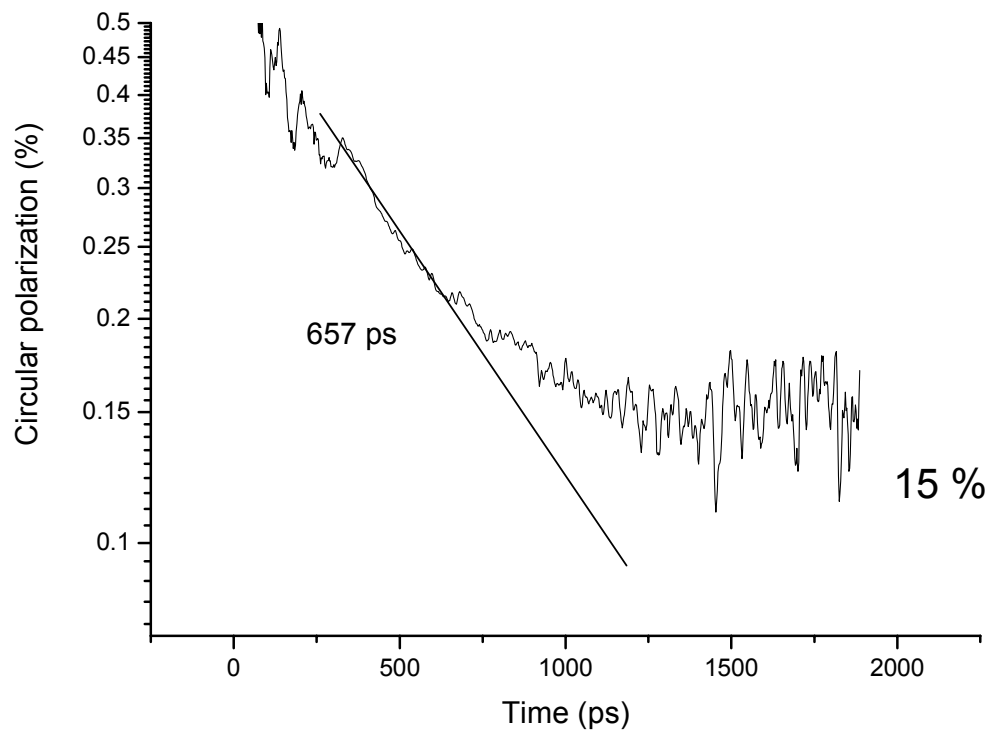
**Figure 2.18** SpinLED à mesa de zone active de 20 $\mu$ m (a), 40 $\mu$ m (b), et 60 $\mu$ m (c) de diamètre

#### D. Caractérisation des composants

##### 1. Qualification de la photoluminescence résolue en temps de la spinLED à boîtes quantiques

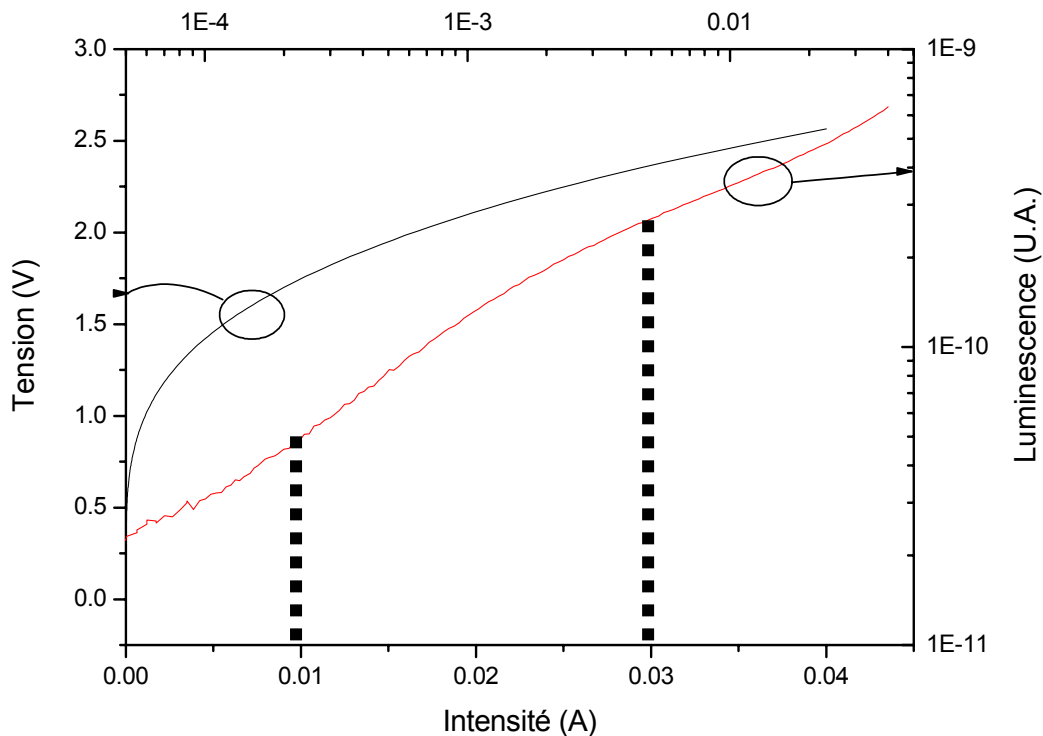
La luminescence de cette structure mesurée au laboratoire de nanophysique, magnétisme et optoélectronique (LNMO) de l'INSAT est présentée dans la figure 2.19. On observe bien un blocage de la polarisation à 15%, ce qui est l'état de l'art à notre connaissance. Le fait que la polarisation ne soit que de 15%, contre 33% prédit par la théorie tient de la relaxation des porteurs de la couche de mouillage vers les boîtes, qui le cas échéant provoque la décohérence de leur spin. La polarisation initiale  $S_0$  des porteurs étant d'environ 50%, le blocage a lieu aux alentours de 15%.

Dans les conditions expérimentales de caractérisation des spinLEDs à boîtes quantiques notamment, un champ de 0,8T est appliqué pour redresser l'aimantation des électrodes de cobalt. Or, ce champ est très largement supérieur au champ magnétique effectif des noyaux de l'équation 2.28. Le spin des électrons confinés dans les boîtes quantiques ne précesse donc plus autour du champ magnétique effectif des noyaux, mais autour du champ extérieur. Le mécanisme impliquant la décroissance de la polarisation n'a plus lieu d'être, et la polarisation se retrouve bloquée au niveau initial, qui est ici d'environ 50%.



**Figure 2.19** *Blocage de la polarisation de la photoluminescence de la zone active des spinLEDs à boîtes quantiques (mesure LNMO-INSAT)*

## 2. Qualification de l'électroluminescence des spinLEDs hyperfréquence en régime continu



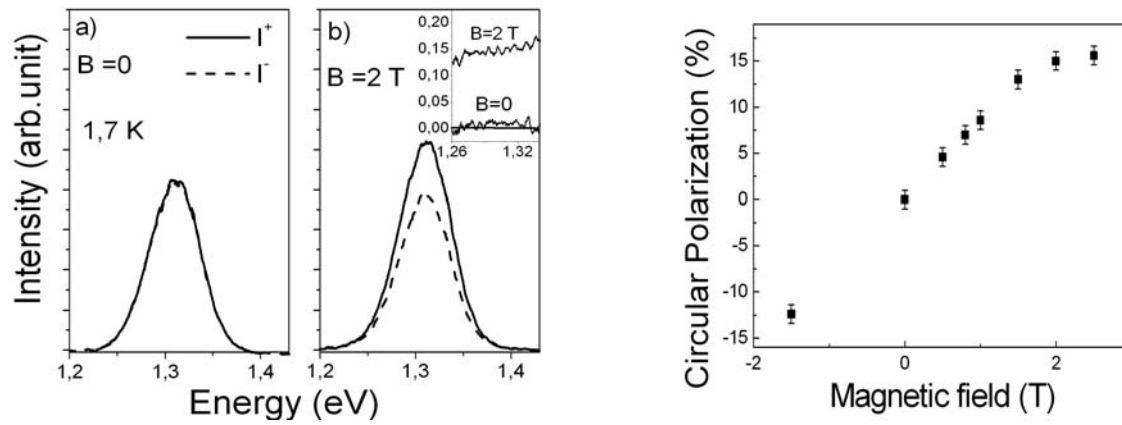
**Figure 2.20** *Caractéristiques des spinLEDs à boîtes quantiques aux plus petites mesas (20µm) en continu*

La zone entre les pointillés correspond à l'émission spontanée des boîtes ; au-delà, on observe une saturation (qui correspond à celle des boîtes quantiques), et l'émission en excès provient certainement du substrat.

## 3. Qualification du taux de polarisation en régime continu

La qualification de la polarisation des échantillons a été effectuée au LNMO. Dans un premier temps, les spectres d'électroluminescence ont été relevés sous un champ magnétique nul (figure 2.21 (a)), puis sous un champ  $B = 0,8T$  afin d'orienter les moments magnétiques de la couche de cobalt de manière colinéaire à l'axe de croissance des couches épitaxiées (figure 2.21 (b)). Une polarisation de 3,5% a ainsi pu être observée à 20K.





**Figure 2.21** *Mesure de l'électroluminescence résolue en polarisation sous champ magnétique nul (a) et sous un champ  $B = 0,8\text{T}$  (b) Le taux de polarisation atteint 15%*

## IV. Etude théorique du spinFET

La réalisation du spinFET est une étape majeure sur la route de l'informatique quantique, car elle prouverait que d'une part il est possible d'injecter des porteurs polarisés dans un semiconducteur, puis de manipuler leur polarisation, pour enfin mesurer la polarisation résultante. Le concept de spinFET a été introduit par Datta et Das en 1990 [Datta90]. Tout comme le FET (Field Effet Transistor), sa conductance peut être modulée par l'application d'un champ électrique externe. Toutefois, pour ce dernier, c'est la variation de densité de porteur dans le canal qui est à l'origine de la modification de la conductance. Dans un spinFET, les porteurs sont injectés au travers d'une électrode magnétique, de sorte qu'ils aient un spin bien défini. Lors de leur passage dans le canal, le spin est modulé par l'application d'un champ électrique externe : c'est l'effet Rashba [Rashba60, Bychkov84], décrit plus haut dans ce chapitre. La conductance du second contact, qui correspond au drain si l'on pousse l'analogie avec le FET, dépend de l'orientation relative du moment magnétique de l'électrode et du spin des porteurs.

Des progrès récents rendent probable le fonctionnement du spinFET, notamment dans le domaine de l'injection de porteurs polarisés dans un semiconducteur [Hanbicki02, Fert01, Rashba00], dans la préparation de gaz bidimensionnels à haute mobilité [Hardtdegen93]. Le principal progrès est certainement la démonstration expérimentale de la manipulation du spin de porteurs par application d'un champ électrique [Nitta97, Schäpers98].

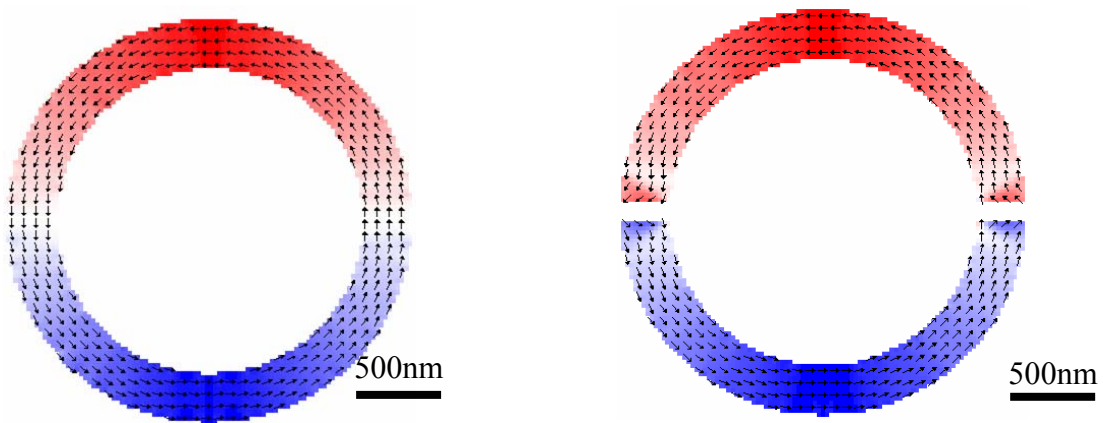
Toutefois, des problèmes critiques restent en suspens. En effet, jusqu'à présent, l'application d'un champ magnétique intense est obligatoire pour orienter les moments magnétiques des électrodes du spinFET. De plus, ces moments magnétiques doivent être colinéaires pour pouvoir jouer correctement leur rôle de polariseur et d'analyseur. Enfin, les électrodes envisagées dans la littérature génèrent des lignes de champ égarées, qui peuvent avoir une influence néfaste et critique sur la polarisation des porteurs injectés [Meier02]. Ce paragraphe est principalement dédié à la résolution de ces problèmes. Les électrodes présentées ici permettent d'éviter l'application d'un champ magnétique externe ; leurs domaines magnétiques sont alignés, et elles ne génèrent pas de lignes de champ égarées. En conclusion, des calculs permettent de dimensionner le spinFET envisagé, en considérant un canal de GaInAs **épitaxié** suivant [110] dans lequel les contributions Rashba et Dresselhaus sont colinéaires.

### A. Intérêt des électrodes circulaires

Beaucoup de progrès ont été faits depuis la première démonstration d'injection électrique de porteurs polarisés par Hammar *et al.* [Hammar99]. Les travaux de Meier et de Matsuyama ont permis une avancée significative du taux d'injection grâce à l'emploi d'électrodes monodomaine [Meier00]. On peut toutefois regretter que leur tentative d'éviter la génération de lignes de champs égarée n'ait été que partiellement fructueuse. Les électrodes monodomaine présentent en leur centre des vortex magnétiques, qui sont à l'origine de ces champs égarés [Rothman01]. Elles étendent leur influence jusque dans le semiconducteur, où elles causent un effet Hall local [Monzon99]. L'adoption d'une configuration en anneau supprime naturellement le vortex central, et donc l'effet Hall associé [Steiner04]. Cette solution n'a toutefois été appliquée qu'à la réalisation de mémoires de type Random Access Memory (RAM) non volatiles.

La nécessité d'aligner les moments magnétiques des électrodes de source et de drain pose de même problème ; une solution a été proposée par Gardelis *et al.* [Gardelis99], qui ont démontré qu'en rapprochant suffisamment les électrodes l'orientation de leur domaine magnétique s'anti-alignaient spontanément, à condition toutefois d'appliquer un champ magnétique externe intense. Cette dernière contrainte rend le composant final plus complexe ; de plus, il a été prouvé que ce champ magnétique pouvait renforcer l'effet Ramsauer, qui provoque la réflexion partielle ou totale des électrons aux interfaces entre le semiconducteur et le métal ferromagnétique. Ces réflexions peuvent être critiques pour l'émission et la détection de courants polarisés [Cahay03].

La solution que nous proposons est d'adopter une configuration en anneau, qui permet d'obtenir une magnétisation en vortex sans appliquer de champ magnétique. Il suffit, pour qu'il puisse servir d'électrodes au spinFET, de le séparer en deux parties, afin de les isoler tout en conservant un couplage magnétique. Le principe est présenté en figure 2.22. Ces simulations ont été effectuées grâce au programme OOMMF (Object Oriented Micro Magnetic Framework), qui intègre numériquement l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert [OOMMF].

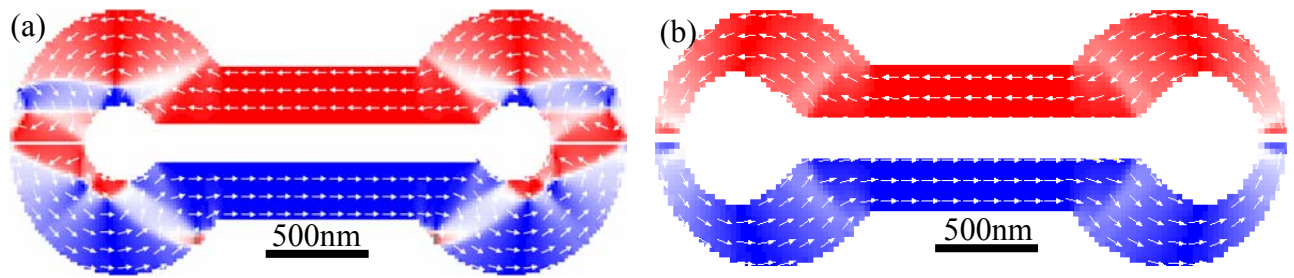


**Figure 2.22** *Principe des électrodes : (a) la configuration en vortex est obtenue et (b) l'anneau est divisé en deux, en conservant le couplage magnétique des deux parties*

## B. Mise en forme et dimensionnement des électrodes

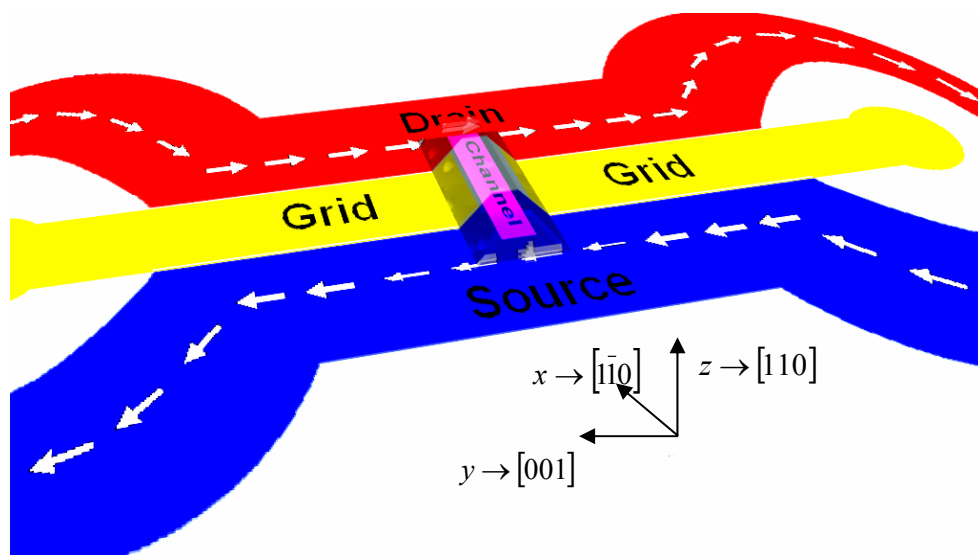
Les électrodes doivent remplir d'autres conditions, qui vont déterminer leur aspect et leurs dimensions finales. Tout d'abord, l'ensemble de la structure doit être monodomaine, ce qui est le cas si ses dimensions n'excèdent pas  $3\mu\text{m}$  [Silva99]. Une condition plus restrictive encore est que la magnétisation de l'anneau doit être dans une configuration de vortex ; par la simulation, nous avons pu statuer sur les limites supérieures de quantité de matière permettant de conserver cette configuration. Elle ne doit pas excéder  $1,5\mu\text{m}$  de diamètre, pour  $50\text{nm}$  d'épaisseur. Enfin, les électrodes doivent être distinctes, mais elles doivent aussi conserver un couplage magnétique. Des études théoriques et pratiques [Natali02, Novosad03] ont montré que cette condition est observée si la distance séparant les électrodes n'excède pas l'épaisseur de permalloy. Enfin, pour éviter la formation d'autres vortex que le principal, la structure a été affinée aux abords de leurs séparations. Nous partons sur la base d'une longueur de canal de  $150\text{nm}$ , ce qui sera justifié par la suite.

Les paramètres du permalloy ont été trouvés dans [Kloui03]. La figure 2.23 montre les résultats de simulation prouvant tout l'intérêt d'affiner les électrodes aux abords de la séparation.



**Figure 2.23** Simulation des électrodes. Dans l'optique de supprimer les vortex aux abords des séparations (a), la structure a été affinée, augmentant le couplage magnétique entre les deux électrodes (b)

La configuration des électrodes doit être interprétée comme présenté en figure 2.24. Dans cette figure toutefois, par souci de clarté et de simplicité, l'isolant placé entre le substrat et les électrodes, puis entre ces dernières et la grille n'ont pas été explicités.



**Figure 2.24** Schéma simplifié du spinFET. Le repère direct choisi est ici mis en relation avec les directions des axes cristallographiques, pour une structure crue suivant  $[110]$

### C. Pertinence de la magnétisation des électrodes

Il nous faut maintenant nous attacher à démontrer la pertinence de l'aimantation dans le plan des électrodes. Dans la majorité des cas rencontrés dans la littérature en effet, la magnétisation est colinéaire à la propagation des électrons, pour que l'application d'un champ électrique transverse fasse précesser le spin des porteurs. Cette habitude vient du fait que l'on a voulu reproduire le schéma d'un FET traditionnel, où la grille est située au dessus du canal. Cette nouvelle configuration de la magnétisation des électrodes pose deux problèmes majeurs, que sont :

- la modulation du spin des porteurs par l'application d'un champ électrique

- la longueur de diffusion de spin dans cette direction

Nous considérerons pour la suite de cette étude que la température de fonctionnement du composant est l'ambiante. Par conséquent, seuls deux mécanismes contribuent à la précession du spin des porteurs, les effets Rashba et Dresselhauss, comme nous l'avons décrit plus haut dans ce même chapitre.

Nous considérons que les électrons sont au bas de la bande de conduction, d'où  $l = 0$  et par conséquent  $J = I + \sigma = \sigma$ , où  $J$  est le moment angulaire total,  $l$  le moment angulaire et  $\sigma$  les matrices de Pauli. Dans l'approximation de la masse effective, l'Hamiltonien associé au terme de Dresselhauss est donné par

$$(2.49) \quad H_D = a_{42} \sigma \cdot \kappa(k)$$

dans lequel

$$(2.50) \quad \kappa(k) = k_x \left( \frac{1}{2} \langle k_z^2 \rangle - \frac{1}{2} (k_x^2 - 2 \langle k_y^2 \rangle) \right) u_z$$

et  $a_{42}$  une constante dépendant du matériau,  $u_x, u_y$  et  $u_z$  sont des vecteurs unitaires d'une base orthonormée suivant les axes cristallographiques. Une structure épitaxiée suivant [110] présente une symétrie  $C_{2v}$  (2mm en notation standard), et le champ magnétique effectif associé au champ cristallin est colinéaire à l'axe de croissance. La première conséquence est l'absence de précession des spins orientés suivant l'axe de croissance, et par conséquent la suppression du mécanisme de relaxation qui lui est associé [D'yakonov86]. Nous allons plutôt tirer parti de la deuxième conséquence, qui est que le champ magnétique effectif ne dépend pas du vecteur d'onde des porteurs. La précession s'effectue donc autour d'un vecteur qui est toujours perpendiculaire au moment magnétique des électrodes, ce qui permet d'augmenter le rapport de probabilité de franchissement du drain entre l'état passant et l'état non passant.

Pour moduler le spin des porteurs, une tension de grille est appliquée. L'effet Rashba, décrit plus haut dans ce chapitre, compense alors l'effet Dresselhauss, à condition que leurs contributions soient colinéaires. L'Hamiltonien correspondant à cet effet peut être mis sous la forme [Rashba60]

$$(2.51) \quad H_R^{(e)} = \alpha_{SLA}(r) \times k \cdot \sigma$$

Où  $\alpha_{SLA}(r)$  est un vecteur orienté suivant l'axe de forte symétrie, et dont la norme dépend du matériau et du champ électrique appliqué,  $k$  est le vecteur d'onde du porteur subissant l'effet, et  $\sigma$  les matrices de Pauli. Pour rendre le vecteur de précession associé à cet effet colinéaire au vecteur de précession dû à l'effet Dresselhauss, nous voyons que le champ électrique doit être appliqué dans le plan, perpendiculairement à la direction de propagation des électrons. Toutefois, dans le cas où le canal serait constitué d'un puits quantique, les porteurs dériveraient dans cette direction, ce qui porterait atteinte au fonctionnement du spinFET. Une solution à ce problème est d'employer un fil quantique défini suivant la direction  $x$  pour quantifier les états dans les directions  $y$  et  $z$  décrites dans la figure 2.24. Nous passons rapidement sur le fait qu'employer plusieurs canaux pour augmenter l'intensité du courant peut conduire à des effets indésirables, car les termes de Rashba et de Dresselhauss dépendent de l'énergie des porteurs, qui elle-même peut varier d'un canal à l'autre [Pramanik05].

Dans ce cas, l'expression de l'hamiltonien Rashba est donnée par

$$(2.52) H_R^{(e)} = 2a_{46}E_z k_x \sigma_z$$

Le vecteur de précession est alors orienté perpendiculairement au plan du fil quantique, et le spin des porteurs précesse dans le plan  $(xy)$ . Un électron se déplaçant dans ce fil quantique subit l'effet Dresselhaus, dont l'expression devient [Ganichev03]

$$(2.53) H_{D[110]}^{(e)} = a_{42} \left( \frac{b^2}{4} - \frac{\pi^2}{W^2} \right) k_x \sigma_z$$

où  $W$  est la largeur du fil quantique, et  $b$  une constante donnée par

$$(2.54) b^3 = \frac{33m^* q E_z}{4\hbar^2}$$

En première approximation, nous considérons que les deux contributions sont directement sommables. L'Hamiltonien est donné par

$$(2.55) H_{DP}^{(e)} = \left( a_{42} \left( \frac{b^2}{4} - \frac{\pi^2}{W^2} \right) + 2a_{46}E_z \right) k_x \sigma_z = \hbar\Omega_{DP} \sigma_z$$

On définit donc le vecteur de précession associé à l'Hamiltonien D'yakonov-Perel  $\Omega_{DP}$ . Considérons maintenant un électron polarisé suivant l'axe  $z$ , et injecté suivant la direction  $x$ . L'Hamiltonien correspondant est donné par la matrice

$$(2.56) H_{1D} = H_0 + H_{DP}^{(e)} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} & -\hbar\Omega_{DP} \\ \hbar\Omega_{DP} & \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} \end{pmatrix}$$

Le temps écoulé pendant que le spin précesse de  $\pi$  est

$$(2.57) T_{rDP} = \frac{\pi}{\Omega_{DP}}$$

Si l'on se place dans le cadre d'un régime balistique, le porteur aura alors parcouru

$$(2.58) L_{rDP} = \frac{\hbar k_x}{m^*} T_{rDP}$$

Nous considérons un canal constitué d'InAs. La masse effective des électrons est de  $m^* = 0.02 \times m_e$  [Fischetti91]. Les constantes  $a_{42}$  et  $a_{46}$  ont été déterminées dans [Jusserand95]; elles sont respectivement de  $3.2 \times 10^{-29} eV \cdot m^3$  et  $5 \times 10^{-37} C \cdot m^2$ .  $N_s$  est la densité de porteurs,  $N_s = 5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$  et  $\kappa$  la constante diélectrique du GaAs. Afin de faire varier la conductance de son maximum à son minimum, le champ électrique doit passer de  $75kV/cm$  à  $150kV/cm$  pour une longueur de canal de  $0.15\mu m$  et une largeur de  $13.5nm$ , ce qui correspond à des tensions respectives de quelques dizaines de  $mV$  environ. Le champ appliqué suivant la

direction du fil quantique pour que les porteurs dérivent est de  $3kV/cm$ , ce qui est négligeable devant le champ appliqué pour provoquer l'effet Rashba. Il est vrai que nous nous plaçons dans le cas idéal où le canal est constitué d'InAs pur ; d'autres matériaux sont envisageables toutefois. Ils sont à choisir parmi les matériaux à fortes constantes  $a_{42}$  et  $a_{46}$ , ce qui n'est pas le cas du GaAs par exemple. Les ternaires GaInAs dont la croissance est effectuée sur du GaAs sont de bons candidats, compte tenu du fait que la contrainte participe à la précession du spin des porteurs [Kato04].

#### D. Conclusion

En conclusion, nous avons proposé et simulé des électrodes d'un nouveau genre pour le spinFET. Elles réunissent toutes les caractéristiques qui leur permettent d'éviter les écueils relevés dans la littérature, et sont réalisables au moyen de techniques comme la nanoimpression ou la lithographie électronique. Elles ne génèrent pas de lignes de champs égarées, et ne nécessitent par l'application d'un champ magnétique externe. Enfin, nous avons démontré qu'il est pertinent d'envisager une magnétisation des électrodes dans le plan, puisqu'il est possible de moduler le spin des électrons au moyen d'un champ électrique externe. Une attention toute particulière doit porter sur le choix du plan d'injection, comme l'ont fait remarquer LaBella *et al.* [LaBella01].

## V. Conclusion du chapitre “électronique de spin”

Beaucoup d'espoirs reposent sur l'électronique de spin. Nombreux sont les avantages que l'on pourrait tirer du codage de l'information sur systèmes obéissant à tous les principes de la mécanique quantique (cf. Annexe).

Le spin des porteurs est un bon candidat pour servir de support de l'information quantique, comme l'ont prouvé plusieurs expériences sur des systèmes isolés tels que les atomes ultra-froids. Toutefois, la matière condensée est le siège d'une multitude d'interactions, qui rend délicate la transposition de ces systèmes aux matériaux semiconducteurs. C'est pourquoi, au début du chapitre, nous nous sommes attachés à dénombrer les phénomènes majeurs agissant sur le spin des porteurs dans ces matériaux durant trois phases : l'injection des porteurs polarisés dans un premier temps, le transport de ces derniers dans un deuxième temps, phase pendant laquelle le spin peut être manipulé, et leur conversion en lumière polarisée au sein d'une zone active.

Le composant que nous avons choisi pour étudier de manière expérimentale ces trois phases est la spinLED ; plusieurs versions ont été fabriquées, notamment dans le but de faire de l'électroluminescence résolue en temps au-delà de 10GHz. Toutefois, seules les spinLEDs destinées aux mesures stationnaires ont émis suffisamment de signal pour pouvoir obtenir des résultats ; la polarisation obtenue est satisfaisante, puisqu'elle est globalement de 3,5%. Les résultats préliminaires de photoluminescence résolue en temps de boîtes quantiques dopées *p* sont quant à eux très prometteurs, puisque la polarisation est bloquée à 15% sur toute la durée de vie des excitons. Pour faire émettre les boîtes quantiques en accord avec la gamme spectrale de détection du système de mesure du LNMO, il est nécessaire d'effectuer un recuit des boîtes quantiques après leur croissance. Or ce recuit fait diffuser les atomes de béryllium au sein de la structure, ce qui est délétère pour le rendement de polarisation ; un compromis a dû être trouvé, qui a permis d'effectuer les mesures de photoluminescence e résolues en temps et d'électroluminescence en régime stationnaire.

La spinLED sert à qualifier le rendement d'injection, les pertes pendant le transport, ainsi que le rendement de polarisation des puits ou des boîtes quantiques constituant sa zone active. Nous avons étudié le spinFET, et proposé une nouvelle configuration pour ses électrodes. Le spinFET permettrait de qualifier la manipulation du spin des porteurs, outre le fait que le composant en lui-même, dans cette configuration, est avantageux du point de vue de sa consommation et de ses tensions de fonctionnement. La réalisation de ce spinFET est possible grâce aux dernières techniques de nanofabrication.





# Chapitre 3 Reprise d'épitaxie sur surface nanostructurée

## I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'épitaxie par jets moléculaires est une technique bien maîtrisée et répandue qui permet de contrôler à la monocouche atomique près les structures cristallines dans la direction de la croissance. Les deux autres dimensions de l'espace, i.e. dans le plan, posent actuellement beaucoup plus de problèmes. Il reste à trouver une méthode de structuration qui n'altère pas la qualité cristalline du matériau.

On distingue trois étapes majeures dans le procédé de structuration de la matière : dans un premier temps, on masque les parties que l'on souhaite conserver, et on grave dans un deuxième temps la matière qui n'est pas masquée. Une autre étape d'élimination de la matière qui a servi à masquer l'échantillon à structurer peut succéder à cette étape de transfert, suivant la technique employée. Dans tous les cas, ces trois étapes peuvent altérer la qualité structurale du cristal. Dans le cas de composants optoélectroniques, elles peuvent induire des *centres de recombinaisons non-radiatives*, ce qui porte atteinte à la luminescence des composants. Dans le cas de composants dont le fonctionnement repose sur un libre parcours des porteurs important, comme le HEMT (High Electron Mobility Transistor), ou le spinFET (spin Field Effect Transistor), cette perturbation du réseau cristallin diminue leurs performances.

Ce chapitre est consacré à la nanostructuration de la surface des semiconducteurs III-V. Pour obtenir des nanostructures de bonne qualité, il faut éviter beaucoup d'écueils ; les techniques de masquage que nous allons présenter en guise d'introduction ne permettent pas, pour la plupart, d'allier rapidité, résolution, liberté de géométrie des motifs et bonne conservation de l'intégrité cristalline du substrat. C'est pourquoi, en complément de ces techniques, nous proposons la nanoimpression pour définir des zones de masquage. Nous verrons ensuite que l'étape de transfert peut à son tour occasionner des défauts dans le réseau cristallin du substrat. Enfin, nous mettrons en exergue l'importance du traitement de surface pendant l'étape qui précède la reprise d'épitaxie.

## II. Etat de l'art des techniques de nanostructuration

La technique de photolithographie employée de nos jours pour structurer les semiconducteurs est *a priori* limitée par la longueur d'onde des photons qui permettent l'insolation des résines servant de masque de gravure ; la longueur d'onde des photons détermine la dimension des motifs à définir. Dans les appareillages standard actuels, les sources UV utilisées permettent de réaliser des motifs de dimensions supérieures au micron. Pour franchir cette limite inférieure, des rayons X, ultraviolets profonds, doivent être utilisés ce qui impose d'une part d'utiliser des sources coûteuses, mais surtout et –c'est la raison pour laquelle ce type de lithographie n'a certainement pas eu le succès escompté- des lentilles de collimation démesurées, pour limiter les aberrations chromatiques, et dont le prix peut atteindre quelques dizaines de millions de dollars. A ceci se rajoutent les problèmes de diffusion des acides photogénérés dans la résine, ainsi que ceux des traitements de révélation qu'elles subissent après l'insolation.

La course effrénée à la miniaturisation des composants dictant sa loi (établie par Moore), et aucune technique judicieuse et bon marché n'ayant été proposée jusqu'à présent pour remplacer la technique de photolithographie, les grands fabricants de semiconducteurs ont toutefois dû se doter de ces instruments. Ces techniques doivent encore être optimisées ; il semble qu'Intel soit en train d'investir des milliards de dollars, en partenariat avec Sandia National Laboratory, pour mettre au point des sources et des instruments de collimations compatibles avec l'extrême UV, i.e. pour atteindre des résolutions aux alentours de 13nm.

Simultanément, le remplacement de ces techniques coûteuses est envisagé ; différentes technologies émergentes sont en train de prendre leur essor. Ce sont ces techniques que nous présentons de manière succincte en guise d'introduction. Nous incluons dans l'état de l'art des techniques plus marginales, difficilement transférables à l'industrie. Elles subviennent cependant aux besoins de la recherche, et c'est pour cette raison qu'elles ont toute leur place dans ce chapitre. Nous les avons donc classées en deux catégories distinctes, qui sont toutefois appelées à évoluer : celle des techniques individuelles, et celle des techniques collectives, que l'on peut envisager être appliquées dans l'industrie.

### A. Techniques individuelles

Ces techniques présentent l'inconvénient majeur d'être lentes, surtout lorsqu'on veut étendre le nombre de motifs à structurer. Indépendamment des défauts que chacune présente, cette caractéristique les rend peu crédibles auprès des industriels. Toutefois, elles peuvent être d'excellents démonstrateurs pour la recherche plus fondamentale. Il est impossible de réaliser un inventaire exhaustif de ces techniques, nous n'évoquerons par conséquent que quelques unes des plus élaborées et des plus répandues.

#### 1. Le FIB, ou Focused Ion Beam

Le FIB, pour Focused Ion Beam, est une des techniques les plus utilisées pour structurer localement la matière. Le principe est simple : elle consiste à accélérer et focaliser un faisceau d'ions, qui viennent ensuite bombarder la surface à graver. Outre le fait que la structuration d'une plaquette entière peut prendre des semaines, le FIB détruit localement le réseau cristallin. De plus, les ions incidents polluent la surface. Malgré cela, beaucoup d'équipes de recherche l'utilisent car la dimension des motifs définis est très petite ; elle peut en effet atteindre 10nm [Liu03, Sun01, Ahopelto94, Choquette93].

## 2. L'AFM

L'AFM s'utilise de deux manières différentes. Il peut servir à déplacer de manière mécanique des atomes ou des agrégats d'atomes ; il peut aussi attaquer de manière très localisée la matière, si l'on crée un ménisque de solution d'attaque chimique entre sa pointe et le substrat [Hyon99, Martinez05, Chabinyo03]. Toutefois, cette technique est très coûteuse en temps, et les surfaces structurées ne peuvent pas être très étendues.

## 3. Le masqueur électronique

En insolant une résine comme le poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), on brise des liaisons covalentes en son sein, abaissant ainsi son poids moléculaire localement. La partie insolée est ainsi plus sensible à certains solvants ; c'est cette propriété qui permet la révélation des motifs insolés. Le PMMA restant peut servir de masque pour une gravure ou un lift-off. Des dimensions de 5nm ont pu être atteintes par cette technique [Vieu00]. Cette technique est très répandue, puisqu'elle sert à fabriquer les masques utilisés par la suite en photolithographie dans l'industrie ; il est à noter que c'est grâce à elle que les moules de silicium qui servent à la nanoimpression sont réalisés au LAAS au sein de la centrale technologique.

## 4. Le microscope à effet tunnel (STM)

En 1995, Kondo *et al.* ont introduit une méthode pour structurer la matière à l'échelle atomique par impulsion de tensions à l'aide d'un STM [Kondo95]. Sous ultra vide, cette technique conduit à l'évaporation d'atomes superficiels du substrat ; à l'air libre, elle conduit à une oxydation locale de la matière. Les avantages d'une telle technique sont tout d'abord sa finesse et sa reproductibilité, ainsi que la liberté totale de l'emplacement des lieux de nucléation potentiels. Toutefois, elle peut induire des défauts cristallins ponctuels, qui sont autant de centres de recombinaison non-radiative. De plus, si le lieu des sites peut être choisi librement, il n'en est pas de même quant à la géométrie des motifs définis ; ceux-ci sont en général des aspérités de moins de 5nm de profondeur, pour 50nm de diamètre. Enfin, cette technique est assez coûteuse en temps. Toutefois, de bons résultats de nucléation en site préférentiel ont été obtenus par J. Kapsa *et al.* [Kapsa03]. Notamment, la profondeur des motifs paraît suffisante pour assurer leur stabilité lors de l'épitaxie ; durant cette phase en effet, la température du substrat est portée à des valeurs pour lesquelles les atomes de la surface du cristal ont une mobilité importante ; la réorganisation de la matière tend naturellement à effacer les motifs formés, et ces travaux ont permis de fixer une limite basse de la hauteur des aspérités en-deçà de laquelle il n'est plus possible de conserver la hauteur des motifs après reprise d'épitaxie. En conclusion, et pour des résultats similaires, l'auteur s'est tournée vers le FIB, plus rapide, mais pouvant polluer localement la surface structurée.

## 5. Utilisation de pinces optiques

Dans le cadre de travaux complexes mais probants, Vossen *et al.* utilisent le principe des pinces optiques pour déplacer de manière individuelle des grains d'or [Vossen05]. Le principe de la pince optique repose sur le fait qu'un atome ou un agrégat d'atomes peut être couplé au champ électromagnétique d'un faisceau de lumière cohérente en résonance entre deux de niveaux électroniques de l'atome ; en modifiant la phase du faisceau, les atomes ainsi piégés peuvent être déplacés. Les résultats sont spectaculaires, mais les moyens mis en œuvre pour parvenir à déplacer la matière rendent cette méthode marginale.

## B. Techniques collectives

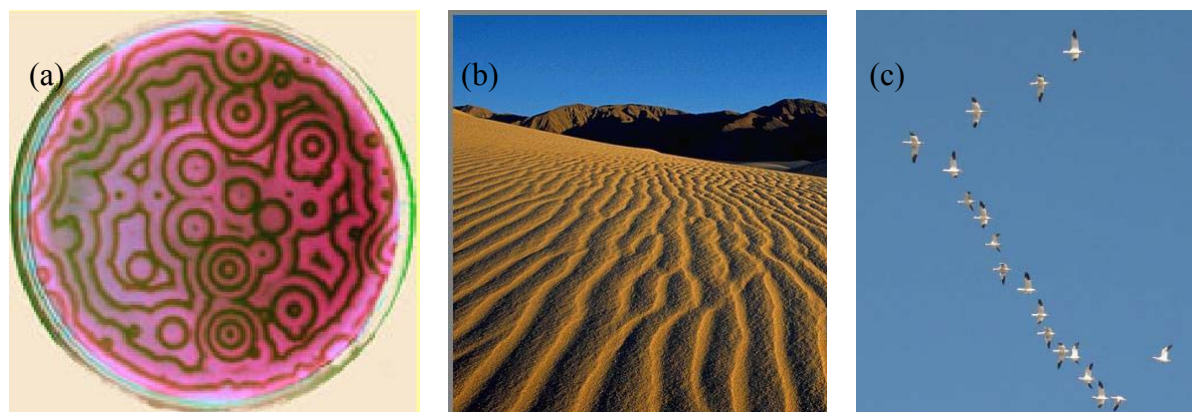
Les techniques collectives sont elles-mêmes à diviser en deux catégories : celles dites top-down, et celles dites bottom-up, qui tendent à émerger.

### 1. Techniques bottom-up

Les techniques bottom-up reposent principalement sur l'auto-assemblage, l'auto-organisation ou la croissance auto-organisée de molécules ou d'atomes à la surface d'un substrat ; une fois assemblées, elles peuvent être utilisées telles quelles, ou servir de masque de gravure.

#### a) Auto-organisation

La notion d'auto-organisation apparaît pour la première fois dans les publications de W. Rosh-Ashby [Ashby47], dans lesquels l'auteur décrit les raisons pour lesquelles un groupe d'individus s'organise en formant une société. Il faut attendre 1971 et l'article de M. Eigen [Eigen71] pour que cette notion soit étendue à l'organisation de macromolécules biologiques. Depuis cet article retentissant, on a recensé les systèmes régis par ce genre de phénomène. Des réactions de Belousov-Zhabotinsky couplées à des mécanismes diffusifs, à l'organisation du sable sur les dunes, en passant par le vol des oiseaux migrateurs, l'auto-organisation est une forme particulière et ordonnée de la minimisation de l'énergie d'un système soumis à une force extérieure (figures 3.1, a-c). La croissance des êtres vivants implique aussi ces mécanismes ; dans ce cas, l'on parle de morphogénèse, et l'auto-organisation est synonyme d'auto-assemblage.

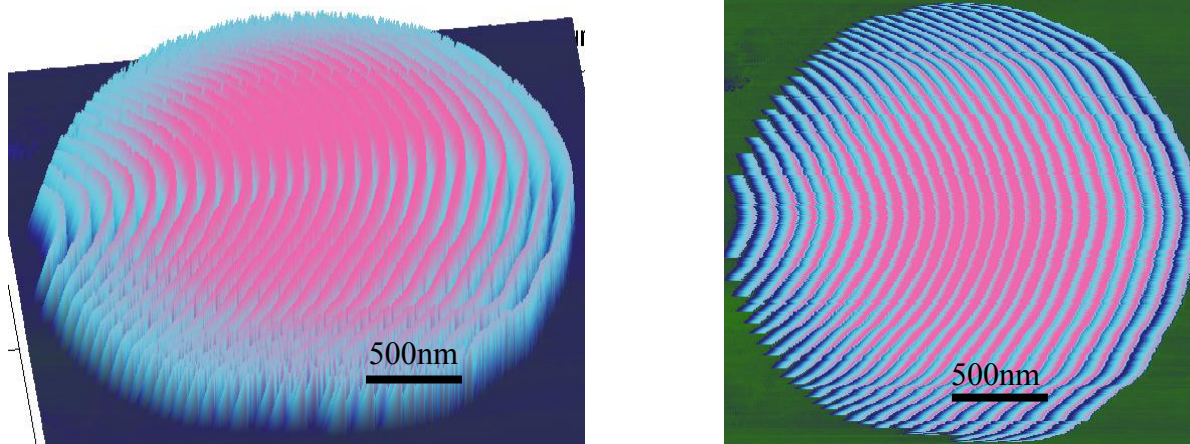


**Figure 3.1** *Systèmes auto-organisés : (a) Réaction de Belousov-Zhabotinsky dans un gel (b) Dunes de sable (c) Vol d'oiseaux migratoires*

Dans le cadre de la mise au point de l'attaque par la technique de gravure ICP (Inductively Coupled Plasma) d'un substrat de GaAs (avec Laurent Jalabert (TEAM)), nous nous sommes certainement placés de manière involontaire dans les conditions parfaites pour que les réactions de Belousov-Zhabotinsky aient lieu au sein du polymère dont nous nous servons pour la nanoimpression ; il sera décrit plus tard dans le chapitre. Tantôt inhibées, tantôt activées, les réactions d'attaque chimique du polymère ont défini des motifs surprenants dans ce dernier (figure 3.2). Ce type de réaction en gel a déjà été remarqué, donnant des motifs micrométriques. Le fait que les motifs soient de deux ordres de grandeurs plus petits que ceux obtenus jusqu'à présent tient du fait que les réactions ont lieu ici en phase gazeuse, ce qui augmente certainement leur cinétique. La reproductibilité de la période de ces motifs n'étant pas maîtrisée, ces travaux n'ont pas fait l'objet d'une publication. Toutefois, nous pensons

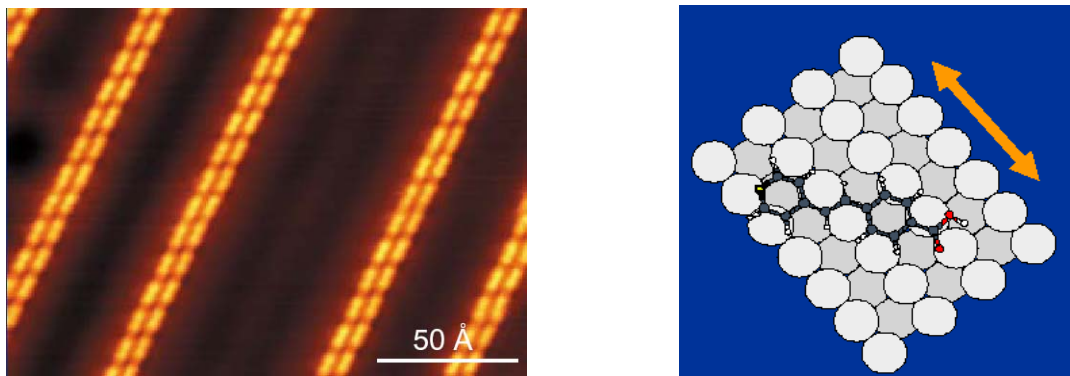
qu'ils méritent d'être plus amplement étudiés dans l'avenir, compte tenu de la finesse exceptionnelle des lignes (10nm au pas de 50nm, pour une hauteur moyenne de 100nm !) et du caractère intrinsèque de leur formation, qui garantit leur uniformité et leur reproductibilité.

Un autre exemple d'utilisation potentielle de l'auto-organisation en électronique est celle de la répartition de molécules de polyvinylbenzyl acétamide (PVBA) sur la surface d'un métal ou d'un semiconducteur ; la molécule minimise l'énergie du système qu'elle forme avec le substrat en se plaçant d'une manière déterminée par rapport à la reconstruction de surface (figure 3.3 b).



**Figure 3.2** *Images AFM de motifs obtenus dans le polymère nous servant pour la nanoimpression, décrit dans le chapitre suivant, par attaque ICP*

Entre les molécules s'établissent des liaisons hydrogène qui leur permettent de s'auto-organiser en longues chaînes cohérentes [Weckesser01]. Ces chaînes de molécules peuvent ensuite servir de masque de gravure.



**Figure 3.3** *Chaînes de PVBA sur une surface métallique observées par STM [Weckesser01]*

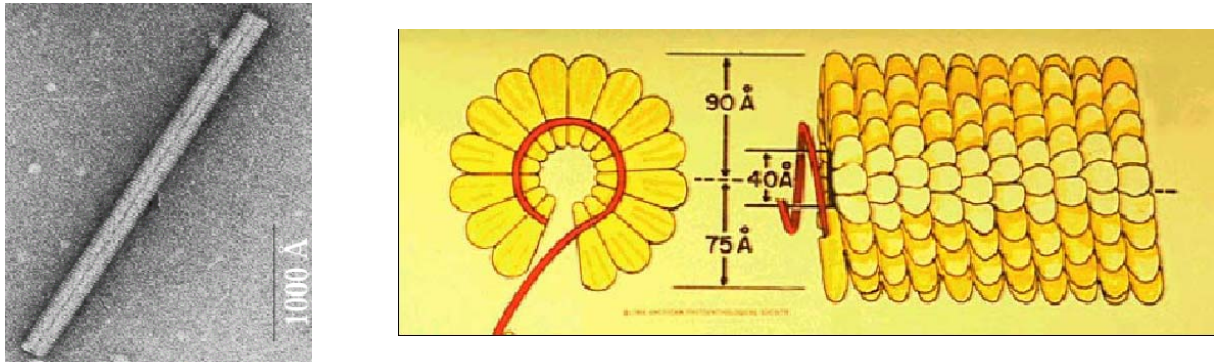
### b) Auto-assemblage

L'auto-assemblage est un terme qui désigne des mécanismes en général plus fins que l'auto-organisation. Il conduit à des structures plus complexes, et plus petites. Les moteurs de l'auto-assemblage sont endogènes, inhérents au système.



La première occurrence du concept d'auto-assemblage apparaît dans les travaux de Poglazov *et al.* sur les têtes de phages de type T2, dans les années 1960.

L'illustration la plus démonstrative est l'expression directe du matériel génétique d'un organisme ; tout s'éclaircit quand celui-ci est ramené à une structure élémentaire, comme le virus de la mosaïque du tabac. Les sucres, qui à l'origine sont de simples molécules inactives d'un point de vue biologique, s'assemblent autour de l'ARN du virus pour le rendre actif (figure 3.4).

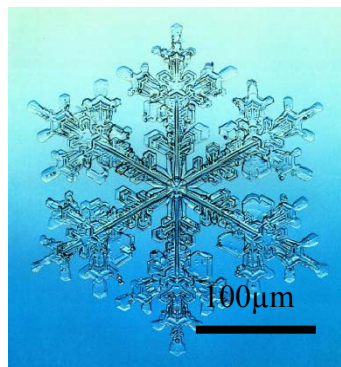


**Figure 3.4** *Fixation de protéines à l'ARN d'un virus de la mosaïque du tabac, ou l'archétype de l'auto-assemblage de molécules [Fraenkel55]*

Une utilisation originale de l'auto-assemblage dans l'optoélectronique est la fabrication de nanofibres optiques à partir d'octapeptides, les lanréotides, qui s'auto-assemblent en milieu aqueux pour former des tubes longs de quelques millimètres, et dont le diamètre avoisine les 30nm. Si l'on fixe sur ces peptides des particules de SiO<sub>2</sub>, les nanotubes deviennent des nanofibres pouvant guider la lumière [Valéry03]. Le squelette de la fibre, le lanréotide, est ensuite dénaturé à 600°C, pour que seule subsiste la fibre optique.

Nous avons eu recours à l'auto-assemblage au cours de la thèse ; en effet, nous avons mis au point une procédure de greffage de molécules pour améliorer l'adhérence d'un polymère au substrat de GaAs. Nous développerons la description de cette technique, qui a fait l'objet d'une publication, dans le paragraphe suivant.

### c) La croissance auto-organisée



**Figure 3.5** *Exemple de croissance auto-organisée : comme les boîtes quantiques, le flocon de neige croît en organisant automatiquement l'apport de matière*

Nous avons consacré le premier chapitre à la croissance de boîtes quantiques, qui est une forme particulière de la croissance auto-organisée, s'inscrivant dans le cadre plus large des croissances épitaxiales.

Il est difficile de tracer les contours des ensembles de systèmes régis par l'auto-assemblage, l'auto-organisation et la croissance auto-organisée. On peut cependant affirmer que les techniques exploitant ces mécanismes sont promises à un avenir radieux, car la complexité des structures que l'on peut obtenir est sans limite. L'inconvénient majeur est certainement l'aspect statistique de ces phénomènes, et c'est la raison pour laquelle les applications industrielles tardent à venir, contrairement aux techniques top-down.

## 2. Techniques top-down

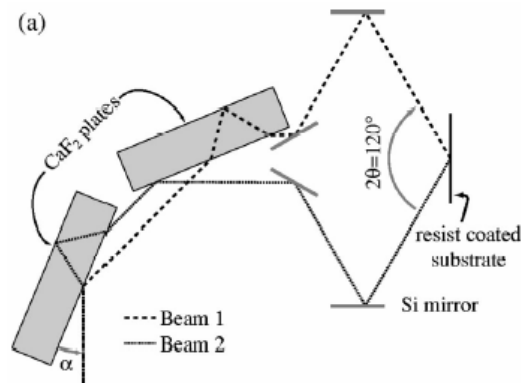
Les techniques top-down consistent à partir d'un matériau dont on va éliminer tout ou partie, et dont le reste servira de masque de gravure pour le transfert des motifs.

### a) Dispositifs photoniques

Parmi elles figurent notamment les dispositifs dont le principe repose sur l'insolation de résines, ce qui les rend proches des techniques industrielles.

#### i Lithographie par interférence laser

La technique introduite au Massachusetts Institute of Technology par Switkes *et al.* repose sur l'obtention de diagrammes de diffraction d'un faisceau laser dans une résine photosensible (figure 3.6) ; elle présente l'avantage de ne pas exiger l'emploi de lentille de collimation, et permet la définition de lignes régulières de 50nm au pas de 90nm. Largement utilisée pour sa reproductibilité et son application à de grandes surfaces, elle présente toutefois l'inconvénient de ne réaliser que des motifs périodiques, ce qui limite ses applications potentielles [Switkes00, Zheng01].



**Figure 3.6** *Montage permettant l'insolation de résine par interférence laser [Switkes00]*

#### ii Holographie

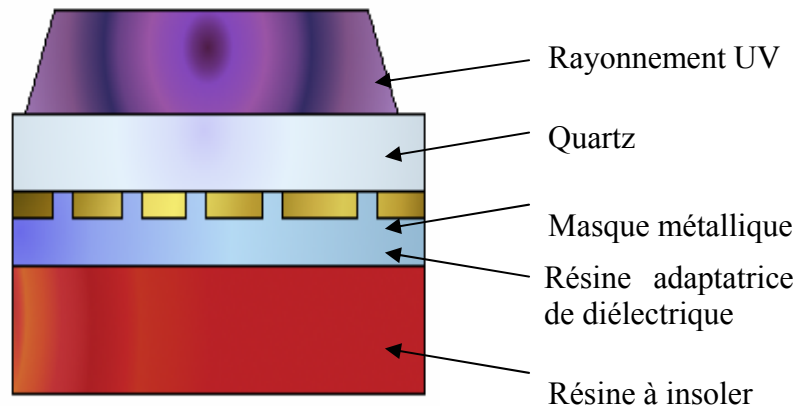
Toujours au MIT, Ullal *et al.* ont réussi à structurer dans de la résine SU8 des cristaux photoniques 3D par holographie ; le masque utilisé est la transformée de Fourier des motifs à insoler, et l'utilisation de la phase de la lumière cohérente permet d'obtenir des diagrammes d'interférence dans les trois directions de l'espace réel. On peut toutefois reprocher à cette technique de ne fonctionner jusqu'à présent que sur des surfaces de taille réduite, compte tenu



de la difficulté d'obtenir un contraste satisfaisant. Dans l'article [Ullal04], les motifs sub-micrométriques (500nm) sont obtenus sur des surfaces de quelques mm<sup>2</sup>.

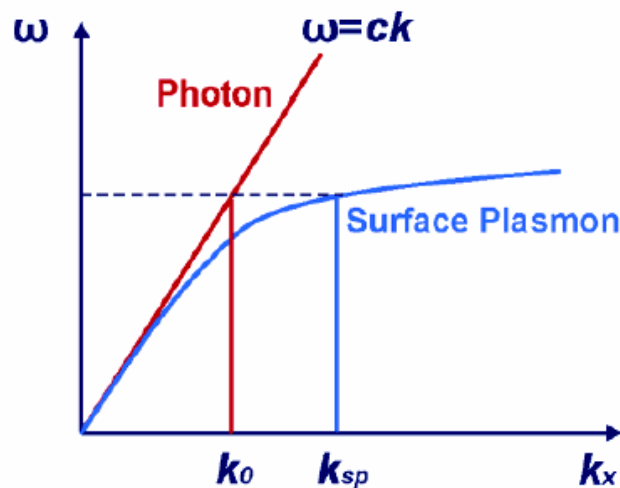
### iii Plasmons de surface

Les plasmons de surface peuvent être utilisés pour insoler des résines en dessous de la longueur d'onde d'excitation des photons. C'est la récente découverte de l'exceptionnelle longueur de propagation de ces plasmons à la surface de certains métaux qui a permis d'envisager de telles applications. La figure 3.7 présente le dispositif qui permet d'avoir recours aux plasmons de surface pour insoler localement un polymère photosensible.



**Figure 3.7** Principe d'insolation d'une résine par lithographie plasmonique

Le principe de cette technique collective repose sur la photogénération de plasmons dans le masque métallique.



**Figure 3.8** Courbe de dispersion des plasmons de surface

Les plasmons photogénérés se propagent à la surface du métal, pour restituer de l'autre côté du masque métallique un photon dont la longueur d'onde est plus courte que les photons ayant servi à la génération des plasmons, en vertu de la courbe de dispersion décrite figure 3.8.

Les photons ainsi générés viennent insoler la résine sous le masque ; dans l'article [Srituranavich04], Srituranavich *et al.* ont ainsi pu insoler et révéler dans de la résine SU8 des motifs dont la taille de 90nm correspondait au quart de la longueur d'onde des photons UV

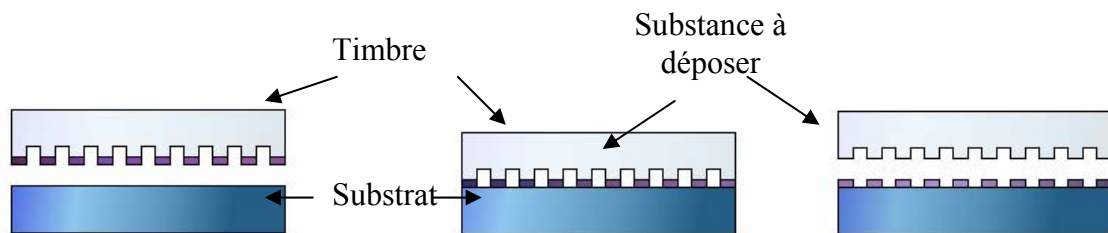
incidents. Les avantages de cette technique sont multiples, puisqu'elle conserve l'intégrité des substrats, elle est rapide, et on peut l'appliquer à de grandes surfaces. Toutefois des problèmes de contraste subsistent, et la fabrication des masques, qui comportent plusieurs couches de matériaux différents, reste complexe à mettre en œuvre.

### b) Lithographie par bombardement d'atomes métastables

Des résultats impressionnants ont été obtenus à Harvard par l'équipe de Prentiss en 1997. Pour comprendre la portée de ces travaux, il nous faut prendre du recul par rapport au procédé d'insolation d'une résine : le principe repose en général sur la variation de poids moléculaire de ces résines, soit par réaction chimique à l'aide d'un précurseur, soit par bombardement par un faisceau d'atomes ou d'ions focalisés. Ici Rhese *et al.* proposent que l'on se serve d'atomes métastables de gaz rares pour apporter l'énergie nécessaire à la modification du poids moléculaire de la résine. Un masque à trous appliqué en contact avec cette résine permet de définir des motifs par cette lithographie. Les résultats sont probants, puisque des motifs de 100nm ont été obtenus ; toutefois, le temps d'exposition est très long, 10 heures en moyenne [Rehse97].

### c) Impression par microcontact

Le microcontact printing a connu un certain essor depuis sa découverte par Kumar *et al.* en 1993 [Kumar93]. Cette technique très récente consiste à faire adsorber une substance sur un timbre en élastomère, puis de presser le timbre sur une surface traitée au préalable avec un promoteur d'adhérence. Au contact de la surface, la substance crée des liaisons covalentes



**Figure 3.9** *Principe de l'impression par microcontact*

avec le substrat ; lorsque le timbre est retiré, la substance demeure à sa surface (figure 3.9). Les avantages de cette technique sont la facilité et le faible coût de mise en œuvre, ainsi que la rapidité et le fait que la technique soit collective. Les inconvénients sont toutefois multiples, et viennent essentiellement du moule : le fait qu'il soit en élastomère, i.e. que sa température de transition vitreuse soit inférieure à la température ambiante, le rend particulièrement déformable. Ainsi la définition et la forme des motifs dépendent de la pression qu'on lui applique ; le timbre est de même fragile, ce qui rend problématique son utilisation prolongée. Des solutions ont été apportées récemment pour renforcer sa durée de vie, notamment en effectuant un dépôt métallique rasant suivi d'un dépôt chimique en phase vapeur de poly(*p*-xylylène) [Suh03] pour soutenir les motifs. D'autres voies ont consisté à affiner le timbre pour que, à coefficient de Poisson égal, la déformation de ce dernier soit moins importante [Tormen02]. On a ainsi pu atteindre des résolutions de l'ordre de 100nm sur de grandes surfaces.

Un autre inconvénient vient du fait que les dépôts réalisés grâce au microcontact printing sont très peu épais [Jeon99], et ne peuvent pas servir directement de masque de gravure. C'est pourquoi la tendance actuelle est à la combinaison de cette technique avec l'utilisation de nanoparticules. Santhanam *et al.* [Santhanam03] forment par exemple une monocouche de particules d'or traitées avec des alcanethiols à la surface d'une solution d'eau, puis le timbre est enduit de cette monocouche ; par contact, la monocouche est localement déposée et les alcanethiols réagissent avec la surface du substrat en formant des liaisons covalentes, qui unissent ainsi les nanoparticules d'or au substrat. Ces dernières peuvent ainsi servir de masque métallique à une gravure directive.

Cette technique du microcontact printing est utilisée pour déposer d'autres « objets » qui sont préalablement combinés à l'encre, comme les nanotubes de carbone [Hines05].

Enfin, des travaux ont été effectués à Harvard, utilisant un autre aspect du microcontact printing ; certaines molécules ont la propriété de changer d'indice optique lorsqu'elles sont traversées par un champ électrique. C'est notamment le cas du polyvinylphénol dopé à la phloxine B. Le dépôt d'une couche de ce matériau sur un substrat, suivie d'une mise en contact avec un timbre recouvert d'or que l'on polarise induit le changement d'indice des parties du polyvinylphénol qui sont entrées en contact avec le timbre. Wolfe *et al.* ont ainsi pu réaliser un guide d'onde optique [Wolfe04].

#### d) Nanoimpression

C'est donc dans ce cadre que s'inscrit la technique que nous avons choisi pour structurer la matière à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. Nous y consacrons le paragraphe qui va suivre. Nous l'avons choisie pour les avantages qu'elle présente :

- i La garantie de conserver l'intégrité du substrat (préservation de sa qualité cristalline), ce qui est prépondérant dans les dispositifs photoniques ;
- ii Une liberté totale de la déclinaison d'arrangement et de forme des motifs, pour des tailles allant de quelques dizaines de nm au cm, des motifs de différentes échelles de taille pouvant être imbriqués ;
- iii Un coût de mise en œuvre défiant toute concurrence ;
- iv Une bonne reproductibilité.

### III. Lithographie par nanoimpression

La nanoimpression a été introduite par S. Chou *et al.* en 1995 [Chou95]. Le principe est très simple : il s'agit de mouler un polymère à la surface d'un échantillon, pour ensuite se servir de ce polymère comme masque de gravure (figure 3.10). Pour la première expérience de nanoimpression, Chou *et al.* ont mis en forme un thermoplastique, le PMMA, à l'aide d'un moule de silicium. Toutefois, plusieurs variantes de cette technique ont été mises au point ; nous les exposerons dans un premier temps dans le paragraphe consacré à l'état de l'art de la nanoimpression. Ensuite, nous expliquerons le choix de notre technique, qui a fait l'objet d'une publication [Viallet05]. Le procédé nécessite le traitement des surfaces du moule et du substrat, que nous discuterons dans le paragraphe suivant. Enfin, nous verrons les limitations du procédé, et nous donnerons quelques pistes pour les dépasser.

## A. Variantes du procédé de nanoimpression

### 1. Moulage d'un thermoplastique

C'est donc par la méthode du thermoformage que S. Chou a introduit la nanoimpression [Chou95]. Le PMMA se présente sous la forme de longues chaînes organiques, liées entre elles par des liaisons faibles. Typiquement, la *température de transition vitreuse* ou  $T_g$  est la température au-delà de laquelle l'énergie de l'agitation thermique devient plus importante que l'énergie de ces liaisons faibles. Le module d'Young change alors brutalement, le polymère devient déformable.

C'est cette propriété qu'a exploité Chou : après avoir déposé le PMMA sur l'échantillon à la tournette, il porte celui-ci à une température supérieure à  $T_g$ . Il place ensuite un moule sur lequel il applique une pression. Après avoir refroidi l'ensemble à la température ambiante, il retire le moule. Au dessus de  $T_g$ , le polymère a épousé la forme du moule ; le fait de repasser au dessous de  $T_g$  permet de conserver les motifs ainsi formés (figure 3.10).

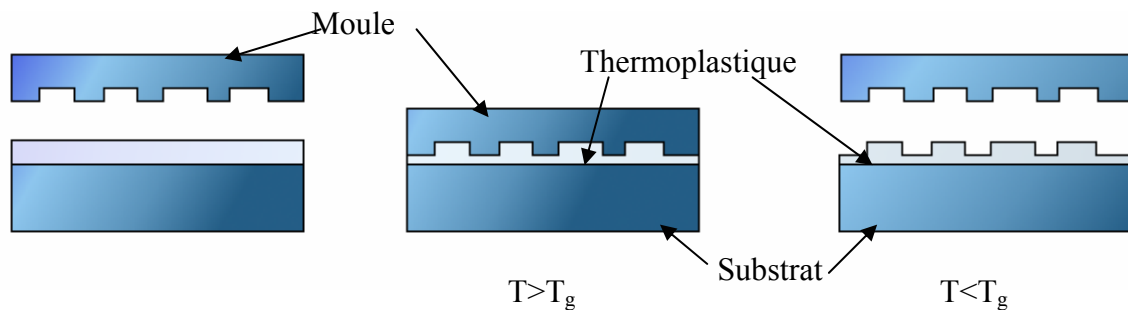


Figure 3.10

Principe de nanoimpression d'un thermoplastique

Cette technique permet d'atteindre des résolutions particulièrement élevées, comme dans le cadre des travaux de Austin *et al.* où les motifs font 1nm [Austin04]. De plus, elle est rapide, puisqu'une phase d'impression peut ne durer que quelques secondes. Pourtant, nous n'avons pas choisi cette méthode pour structurer nos échantillons. En effet, le PMMA a des chaînes longues, ce qui assure sa rigidité en dessous de  $T_g$ . Par contre, cela induit une grande viscosité, même quand on dépasse largement  $T_g$ . Celle-ci est de l'ordre de 50000 Pa.s à 200°C si l'on considère que son poids moléculaire est de 50kg/mol [Heyderman00]. Pour mettre en forme le polymère, il faut en fait le *déplacer*. Ainsi, plus celui-ci est visqueux, plus l'on a du mal à le faire fluer. C'est la raison pour laquelle ce procédé de nanoimpression implique des pressions sur le moule importantes, de l'ordre de 50 à 100 bars. Ces pressions conviennent au silicium, mais elles sont prohibitives pour le GaAs et beaucoup d'autres matériaux fragiles. Des tests réalisés au LNMO ont abouti à la casse des substrats de GaAs. De plus, comme il l'est indiqué dans la figure 3.10, malgré ces pressions, le résidu de polymère entre les motifs (que l'on appellera par la suite *fond de motif*) est épais. Une étape d'élimination de ce fond de motif est alors nécessaire, ce qui porte atteinte à l'intégrité des motifs, voire du substrat.

Il était donc nécessaire de modifier le procédé afin de le rendre compatible à la technologie GaAs. La clé du problème réside dans la viscosité du polymère : plus il est fluide, moins la pression à appliquer est importante, et plus les fonds de motif sont fins. Une approche prometteuse est d'employer des prépolymères extrêmement fluides que l'on polymérise, soit par insolation aux UV, soit en chauffant. C'est cette dernière technique que nous avons retenue.

## 2. Nanoimpression de prépolymères

### a) Nanoimpression de prépolymères réticulables par UV

Cette approche a été introduite par Haisma *et al.* en 1996 [Haisma96] ; les motifs reproduits alors furent de 100nm. Les prépolymères et le précurseur sont déposés à la tournette sur le substrat ; un moule transparent aux UV, par exemple en quartz, dans lequel ont été définis des motifs, est déposé au dessus de l'ensemble. Une pression est appliquée, en général plus faible de trois ordres de grandeur que dans le cas des thermoplastiques ; enfin, la réticulation se produit en insolant le tout aux UV.

Alliant rapidité, bonne résolution et faibles fonds de motif, ce principe offre l'avantage d'être compatible avec le procédé « *step and flash* » qui permet de répéter l'impression en plusieurs endroits d'un même substrat. De plus, le fait de travailler à température ambiante permet de limiter les distorsions du moule. Enfin, on peut aligner optiquement le moule, du fait de sa transparence.

La combinaison de la nanoimpression et du masquage des parties du polymère que l'on ne souhaite pas conserver sur le substrat a récemment permis à cette technique d'atteindre une résolution record de 5nm, ainsi que de répliquer des motifs sur de grandes surfaces, i.e. 4 pouces [Jeong04].

Pour démontrer que l'état d'avancement de la nanoimpression rend ce procédé crédible pour remplacer la photolithographie classique, Jung *et al.* ont conçu sur deux niveaux un dispositif électronique [Jung04].

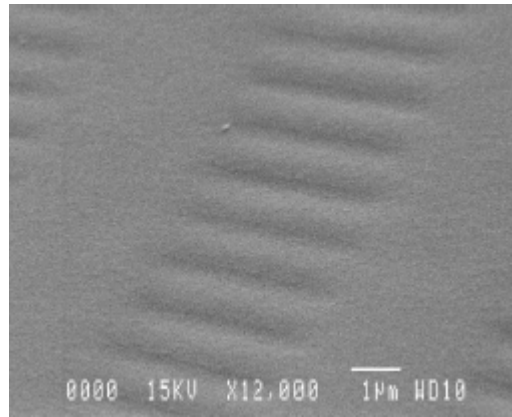
### b) Nanoimpression de prépolymères thermoréticulables

Notre approche est équivalente à celle de la réticulation par UV de prépolymères. Dans notre cas cependant, c'est la chaleur qui permet la polymérisation de la résine, ce qui nous permet d'éviter la fabrication de moules dans des matériaux transparents onéreux. De plus, l'emploi de moules en silicium nous permet de profiter d'une filière technologique bien maîtrisée au LAAS-CNRS, ce qui facilite leur fabrication.

## B. Choix des prépolymères

Le choix des prépolymères est motivé par leurs propriétés physico-chimiques, i.e. leur viscosité, leur aptitude à réagir pour former un polymère dans des délais relativement courts, ainsi que les précautions de manipulation, i.e. leur toxicité, leur temps de péremption et leur sensibilité à l'humidité.

Le choix des prépolymères est aussi basé sur les propriétés du polymère final. Celui-ci, dans l'idéal, a un module d'Young assez important pour que les motifs ne s'effondrent pas sous leur propre poids, mais assez faible pour que les motifs ne se brisent pas lors de la phase de démoulage. La résolution limite est intrinsèque aux molécules choisies. Comme l'illustre le cliché de la figure 3.11, une impression dans un polymère trop élastique, ici le PDMS, conduit à la formation de motifs trop arrondis pour être utilisables par la suite.



**Figure 3.11** *Image MEB de lignes de 500nm dans du PDMS*

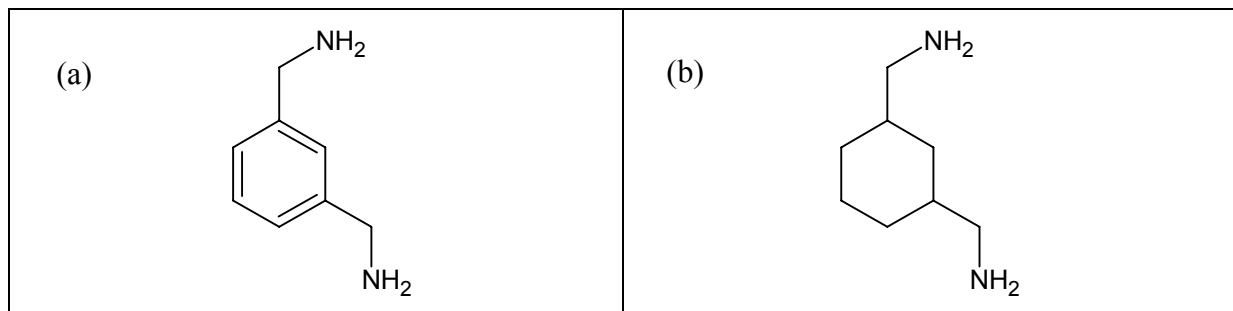
Nous pensons que ces motifs arrondis sont le fruit de la compétition entre l'énergie de surface, qui tend à minimiser l'étendue de l'interface entre l'air et le polymère en arrondissant la structure, et l'énergie de volume, somme des énergies de liaisons (fortes ou faibles) entre les divers composés du polymère. Ainsi, si l'on veut rendre plus rigide la structure pour contrecarrer les effets surfaciques, il nous faut d'une part prendre des molécules assez peu déformables, et d'autre part multiplier les liaisons covalentes entre les prépolymères. L. Malaquin [Malaqin04], dont nous avons repris les travaux, avait reformulé le PDMS pour atteindre 200nm de résolution ; pour nos besoins, cela n'était pas suffisant.

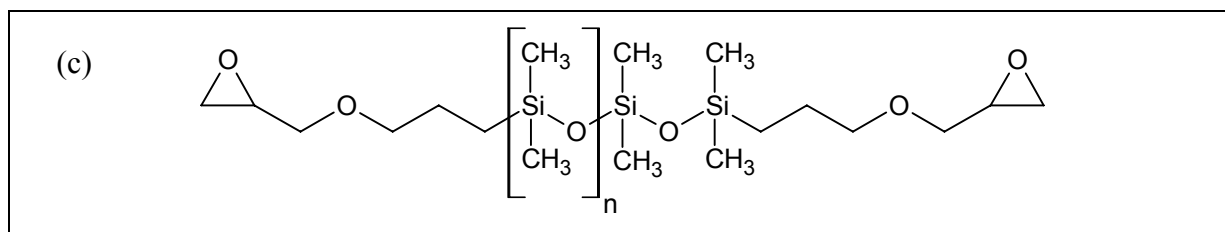
Enfin, le polymère doit pouvoir servir de masque de gravure ou de lift-off, comme les résines utilisées en photolithographie.

C'est en prenant en compte l'ensemble de ces contraintes que nous avons cherché les prépolymères adaptés à la nanoimpression sur GaAs.

Molécule	PDMS-DGE $n=0$	PDMS-DGE $n=8$	BAC	BAB
Viscosité à 20°C (mPa.s) (eau $\approx$ 5mPa.s)	15	1-2	9	3-4
Point d'ébullition	205°C à 760 Torr	184-187°C à 2 Torr	220°C à 14 Torr	145°C à 15 Torr

**Figure 3.12** *Propriétés physiques des prépolymères utilisés*





**Figure 3.13** Formule semi développée des prépolymères utilisés : (a) BAB ou 1,3-bis(aminométhyl)benzène (b) BAC ou 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane (c) PDMS-DGE ou poly(diméthylsiloxane)diglycidyléther,  $n=0$  et  $n=8$

Notre démarche nous a amené à choisir le système époxy-amine, et ce pour trois raisons majeures : d'une part, ces molécules réagissent de manière très efficace, lorsque l'amine est primaire. D'autre part, il existe une grande variété de molécules se terminant par des fonctions amines et époxy disponibles dans le commerce. Enfin, le taux de retrait de ces molécules, qui est le rapport entre l'encombrement stérique des molécules avant et après réaction, est très faible.

En affinant la recherche, nous avons décidé de garder le squelette de poly(diméthylsiloxane). En effet, les liaisons Si-O sont souples, ce qui confère un caractère élastomère au polymère. De plus, ces mêmes liaisons sont sensibles aux acides faibles, ce qui facilite l'élimination du polymère. La présence d'atomes de silicium rend enfin ce dernier résistant aux gravures ioniques réactives. Dans un premier temps, nous avons souhaité que l'amine soit la plus rigide possible pour que le caractère élastomère du polymère final soit déterminé essentiellement par l'époxy.

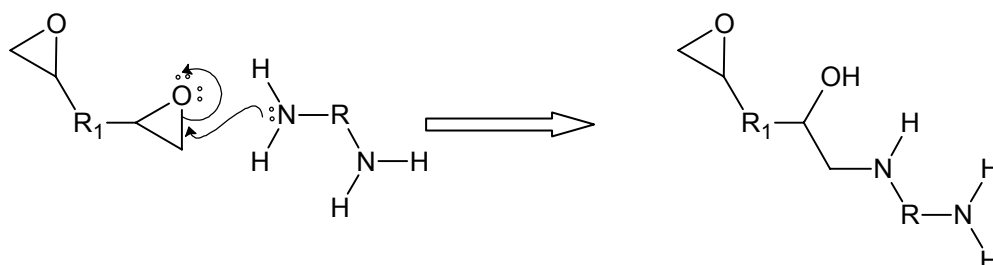
Des tests préliminaires ont donc été effectués avec deux types de molécules époxy et deux types d'amines, dont nous montrons les propriétés dans le tableau de la figure 3.12 et les formules semi développées en figure 3.13.

Ces tests ont révélé l'excès de souplesse des liaisons siloxane pour nos applications. En effet, le polymère formé avec du PDMS-DGE  $n=8$  avait un caractère beaucoup trop élastomère pour pouvoir prétendre atteindre des résolutions de 100nm. De plus, nous n'avons relevé que trop peu de différences entre les polymères formés avec la BAC ou la BAB pour pouvoir déterminer lequel des deux prépolymères était préférable. Nous avons donc décidé d'utiliser du PDMS-DGE  $n=0$ , que nous appellerons par la suite DMS-DGE puisqu'il ne comporte qu'un seul groupement diméthylsiloxane, et la BAB. Le polymère résultant est l'époxyxiloxane, obtenu à partir du mélange en proportion stoechiométrique de ces deux composés, soit 1g de DMS-DGE avec 0,19g de BAB.

### C. Caractérisation du polymère

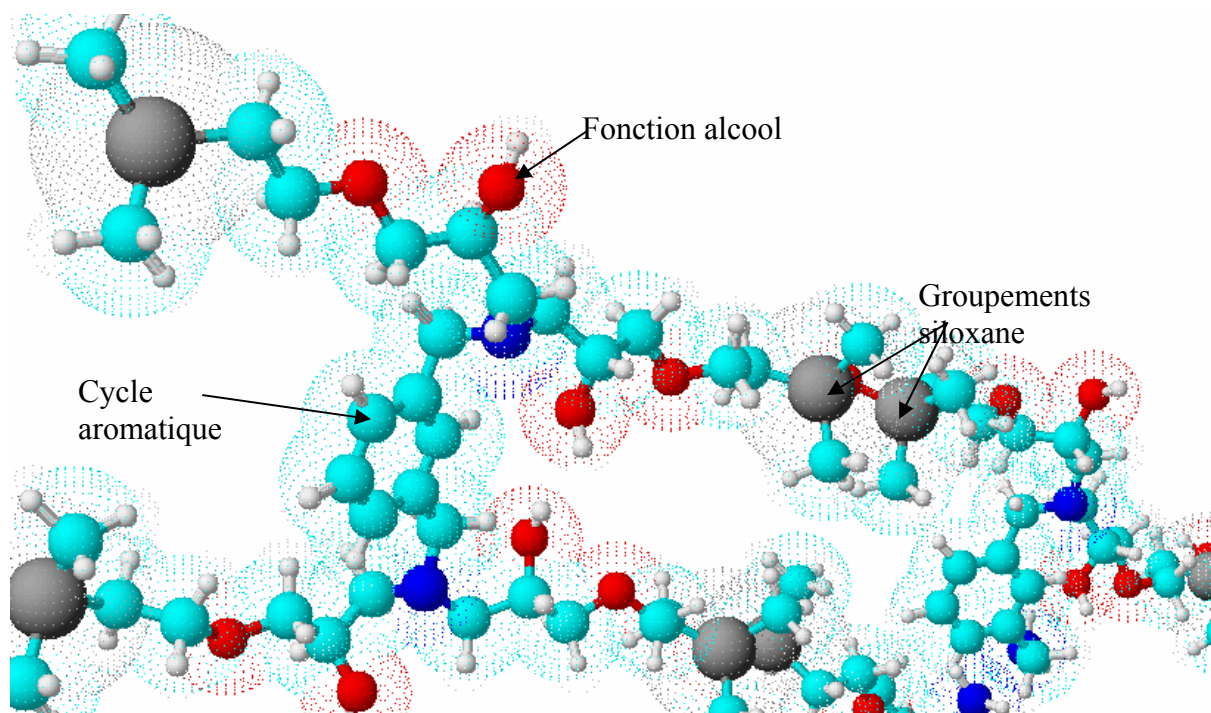
Les propriétés physico-chimiques du polymère doivent répondre aux critères que nous avons énoncés plus haut. Nous voulions notamment que la température de transition vitreuse soit la plus proche possible de l'ambiante pour profiter du caractère élastomère du polymère au démoulage sans que les motifs ne s'effondrent sous leur propre poids. La détermination des  $T_g$  des polymères a été effectuée au Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP) de Toulouse par M. Mauzac grâce à un calorimètre différentiel Perkin Elmer Pyris 1 DSC. Elle a confirmé leur caractère élastomère, puisque les températures de transition vitreuse sont de  $-3^\circ\text{C}$  pour la BAC et  $-8^\circ\text{C}$  pour la BAB. Nos tentatives de trouver d'autres molécules pour nous rapprocher de la température ambiante ont toutes échoué.

Le suivi de la polymérisation en temps réel a été effectué par C. Routaboul (IMRCP) à l'aide d'un spectromètre infrarouge (FTIR). Le spectromètre suit de manière quantitative l'évolution de la signature infrarouge des diverses liaisons présentes dans le polymère. La figure 3.14 décrit les mécanismes de réaction entre un groupement époxy et une amine ; elle nous renseigne sur la nature des liaisons qu'il est intéressant de suivre au cours de la polymérisation.



**Figure 3.14** Principe de réaction entre une amine primaire et un époxy

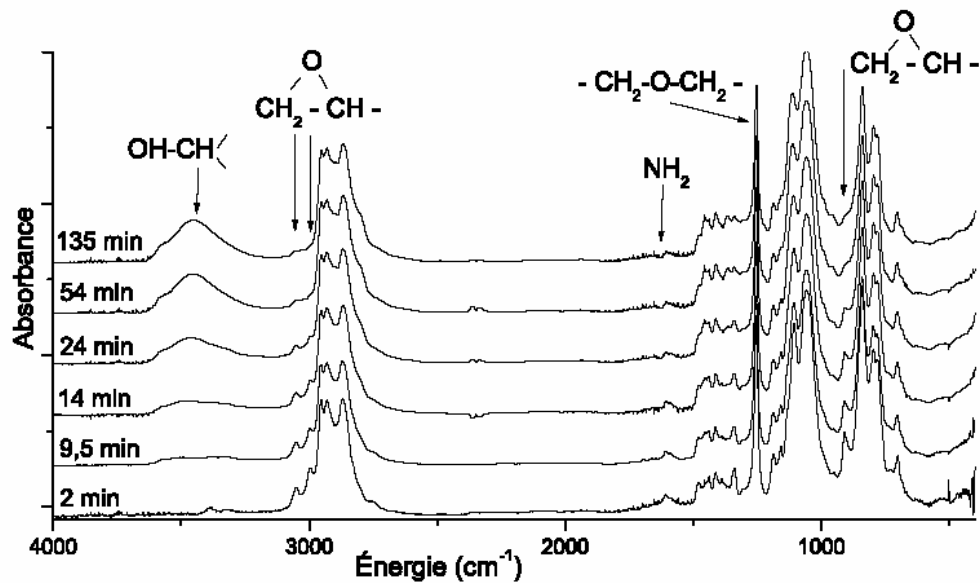
Le cycle oxirane de l'époxy s'ouvre, l'amine cède un atome d'hydrogène et une fonction alcool est créée. Le fait que chaque molécule possède deux groupements oxirane pour l'époxy et quatre atomes d'hydrogène sur l'amine confère un caractère tridimensionnel au réseau ainsi formé (figure 3.15).



**Figure 3.15** Structure de l'époxy-siloxane polymérisée

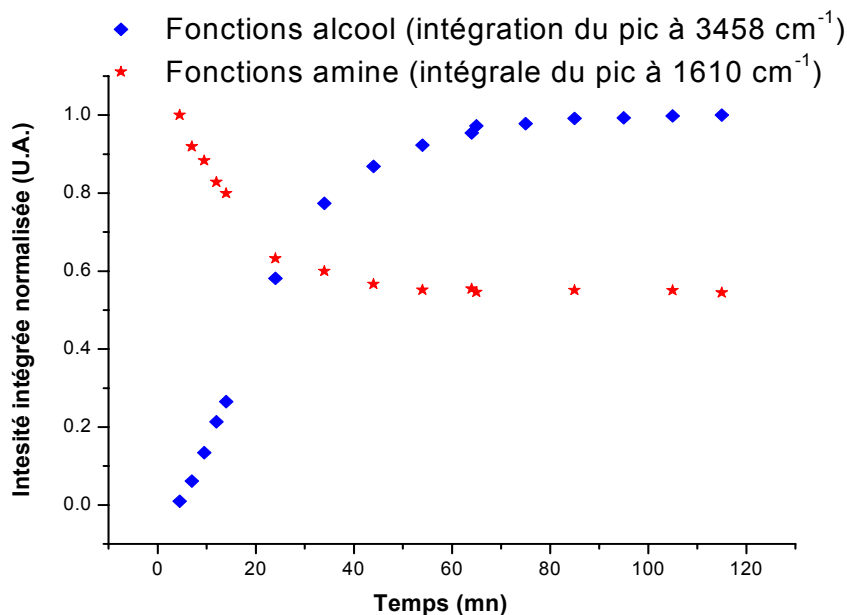
Si l'on veut qualifier l'état d'avancement de la réaction de polymérisation, on doit donc suivre la régression des pics correspondant au cycle oxirane ( $916\text{ cm}^{-1}$ ,  $2996\text{ cm}^{-1}$ ,  $3052\text{ cm}^{-1}$ ) et au groupement amine ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que la progression des pics correspondant aux fonctions alcool ( $3458\text{ cm}^{-1}$ ), que l'on peut remarquer sur la figure 3.16.





**Figure 3.16** Spectres FTIR de la polymérisation des prépolymères en époxy-siloxane en temps réel à 100°C

La figure 3.17 montre la cinétique de la réaction de polymérisation de l'époxy-siloxane. La concentration des éléments surveillés varie de manière exponentielle dans les premières minutes de la réaction, puis sature au bout d'environ une heure. Nous pouvons remarquer que les fonctions amine n'ont alors pas totalement disparu ; la réaction n'est donc pas totale, ce qui a une influence certaine sur le module d'Young, par le simple fait que les liaisons covalentes potentielles ne sont pas créées.



**Figure 3.17** Cinétique de la réaction de polymérisation suivie par spectromètre infrarouge

Pour effectuer la spectroscopie du polymère en formation, nous avons confiné entre deux lames de KBr un mélange de prépolymères. La cinétique de réaction est beaucoup plus lente que dans le cas de quelques  $\text{cm}^3$  de prépolymères réagissant à pression atmosphérique, à la même température. La polymérisation de quelques  $\text{cm}^3$  de mélange de prépolymères prend environ 10mn, alors que l'expérience de spectroscopie FTIR a montré que la polymérisation était achevée au bout d'une heure. La différence est encore plus notable lorsque l'on se place dans les conditions de nanoimpression, i.e. quelques  $\text{nm}^3$  de prépolymères à 5 bars.; à la même température, la nanoimpression dure environ 4 heures. Deux facteurs peuvent intervenir en la défaveur de la cinétique de réaction : la réduction du volume, et l'exercice d'une pression externe. C'est ce que nous nous proposons d'expliquer dans le paragraphe qui suit.

### 1. Effet de la pression : le volume d'activation

La réaction entre une amine et un époxy a été décrite plus haut, illustrée par la figure 3.14. De manière intuitive, nous pouvons penser que l'encombrement stérique du cycle oxirane augmente lors de son ouverture, avant de réagir avec l'amine. Cette variation est formalisée par une grandeur appelée *volume d'activation*. Il peut être négatif, ce qui est généralement le cas pour les polymères ; ici, il est positif. Il est à noter que ce volume est indépendant de la variation de volume entre l'état initial et l'état final. En effet, le volume d'activation n'a de sens que *pendant* la réaction. Quand bien même le taux de retrait de l'époxyxiloxane est négatif, i.e. le volume final du polymère est inférieur au volume initial, le volume d'activation peut être lui positif, i.e. *momentanément* le volume global du polymère en devenir est plus important que le volume initial des prépolymères.

Cette évolution est importante, notamment lorsque l'on travaille à pression constante. En effet, nous pouvons relier ce volume d'activation à la vitesse de réaction par la formule [Odián94]

$$(2.59) \quad \frac{\partial \ln k}{\partial P} = -\frac{\Delta V^A}{RT}$$

où  $k$  est la vitesse de polymérisation,  $P$  la pression,  $\Delta V^A$  le volume d'activation,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits. Nous voyons que dans le cas où  $\Delta V^A$  est positif, la vitesse de réaction diminue ; cela peut expliquer les différences de vitesse de polymérisation entre les diverses expériences citées plus haut. Nous avons pris l'initiative, pour contrecarrer cet effet, de *prépolymériser* le mélange de prépolymères en observant le compromis entre sa viscosité, qui a tendance à augmenter avec le temps de prépolymérisation, et l'état d'avancement de la réaction, qui nous rapproche de l'état de polymérisation complète. En ajustant ce paramètre, nous avons réussi à fortement diminuer le temps de nanoimpression, le faisant passer de 4 heures à 10 minutes.

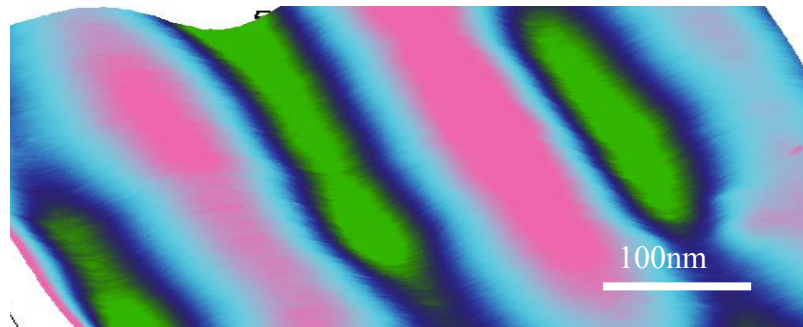
### 2. Effet de surface

Le volume peut jouer sur l'état d'avancement final de la réaction, ce qui est une considération thermodynamique et non cinétique. Cet effet est mal connu puis qu'il intervient dans le cas où les volumes sont très petits, typiquement à l'échelle nanométrique.

L'énergie de surface du polymère/(surface du moule ou de l'échantillon) peut être supérieure à l'énergie des prépolymères/(surface du moule ou de l'échantillon). Il y a dans ce cas une barrière énergétique supplémentaire à franchir pour que les prépolymères réagissent pour

former le polymère. Cet effet dépend du rapport surface/volume. Lorsque l'on se place dans des conditions où le volume du mélange de prépolymères est macroscopique, cet effet est négligeable puisque le rapport surface/volume est très petit ; c'est loin d'être dans les conditions de nanoimpression, où la surface est prépondérante.

L'état d'avancement de la réaction est alors bloqué, et l'ensemble des réactifs ne réagit pas malgré le fait que l'on mélange les prépolymères dans des proportions stœchiométriques. Afin d'avoir un élément de comparaison, nous nous sommes placés dans le cas où la stœchiométrie n'était volontairement pas respectée. Le polymère se comporte alors plus comme un liquide, adoptant le profil arrondi d'une goutte d'eau sur une surface hydrophobe, comme l'illustre la figure 18.



**Figure 3.18** Réplication de lignes de 100nm par nanoimpression d'un mélange non stœchiométrique de prépolymères

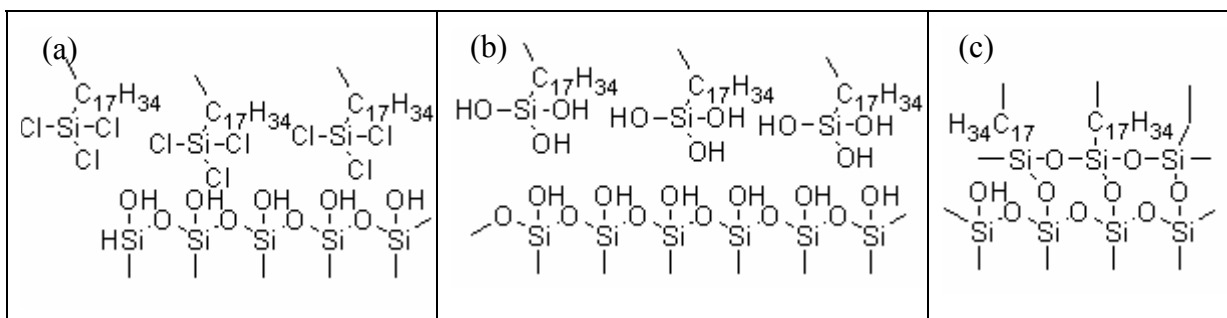
Les énergies de surface jouent donc *a priori* un rôle prépondérant sur la résolution finale des motifs dans le polymère.

Elles interviennent également dans une autre étape importante du procédé : au décollage des motifs nanoimprimés. En effet, la nanoimpression est équivalente à l'assemblage de deux surfaces par une colle époxy que l'on désolidariserait pour ne garder la colle que sur une des deux surfaces. Cette remarque montre l'importance du traitement anti-adhésif du moule, que nous allons exposer dans le paragraphe suivant.

## IV. Traitements de surface pour la nanoimpression

### A. Traitement antiadhésif du moule

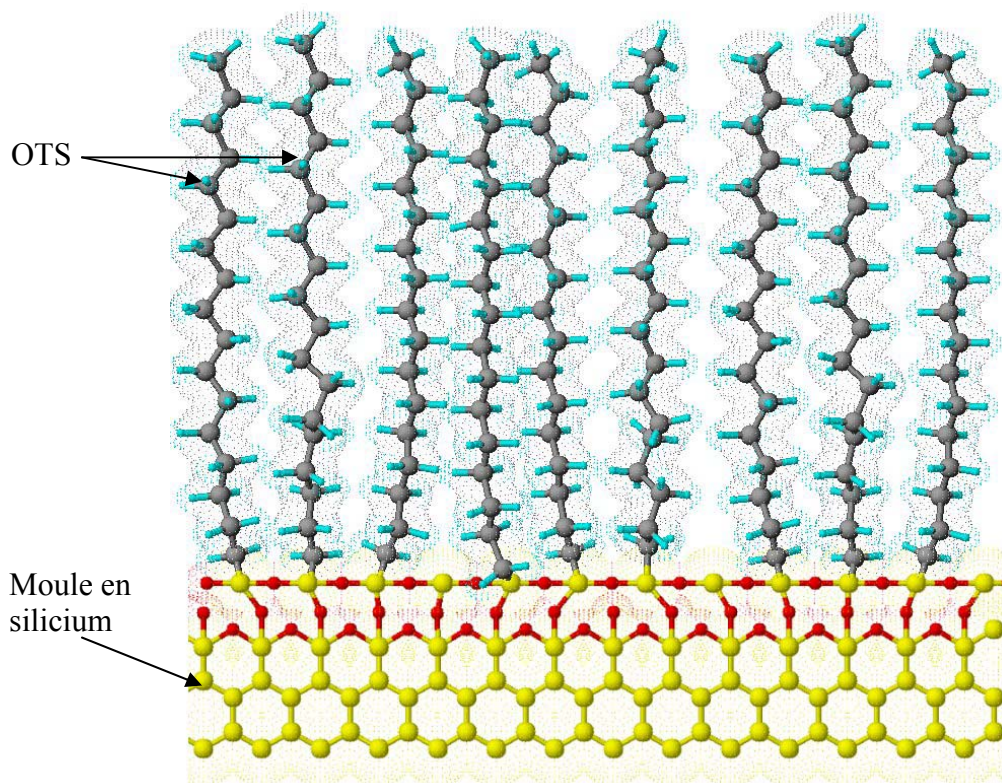
Le traitement du moule doit permettre un démoulage facile du polymère. Il doit réunir deux propriétés : d'une part, il doit conférer un caractère hydrophobe à la surface ; il doit de plus la rendre inerte d'un point de vue chimique.



**Figure 3.19** Réaction de l'OTS avec la surface du moule en silicium hydrolysé :  
 (a) adsorption des molécules d'OTS (b) hydrolyse des molécules d'OTS (c) greffage covalent des molécules à la surface

Ces propriétés sont réunies si l'on greffe à la surface du moule une monocouche auto-assemblée d'octadécyltrichlorosilane (OTS). Cette molécule est une longue chaîne aliphatique se terminant par un groupement silane qui lui permet de se greffer de manière covalente à la surface du moule. La chaîne aliphatique est chimiquement inerte dans les conditions de la nanoimpression, et son énergie de surface est très faible. Les mécanismes de réaction de l'OTS avec la surface de silicium hydrolysée sont décrits dans la figure 3.19 ; la littérature en fait état de manière plus approfondie [Zhao96]. La figure 3.20 est une représentation de l'encombrement stérique des molécules greffées à la surface, suivant la modélisation développée dans [Brooks83].

Nous avons contrôlé la qualité du traitement de surface grâce à des mesures d'angle de contact qui ont confirmé que la composante basique ( $0,26\text{mJ/m}^2$ ), la composante acide ( $0,02\text{mJ/m}^2$ ) et la composante polaire ( $24,5\text{mJ/m}^2$ ) sont très faibles, et comparables aux résultats obtenus dans la littérature [Liu01]. Des caractérisations par AFM ont confirmé l'absence d'agrégats ; le traitement est correct. Par la suite, une simple mesure d'angle de contact avec de l'eau déionisée nous a permis de vérifier systématiquement la bonne qualité du traitement ; l'angle en question devait être supérieur à  $105^\circ$ .

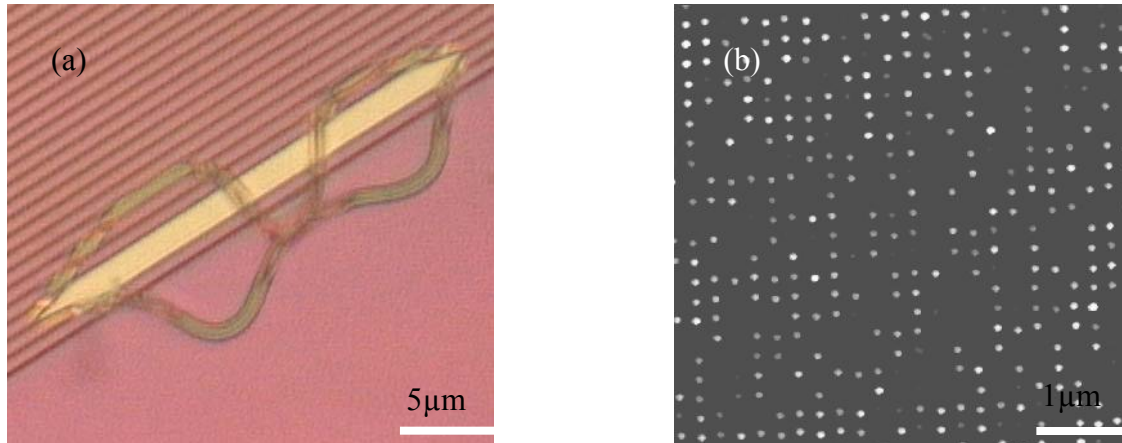


**Figure 3.20** Représentation de l'encombrement stérique des molécules d'OTS. La surface est masquée par ces molécules aux longues chaînes aliphatiques

Toutefois, l'efficacité du traitement anti-adhésif du moule, qui démoule le polymère sans problème, s'avère insuffisante pour pallier les lacunes d'adhérence du polymère à la surface

du GaAs. Il a donc été nécessaire de mettre au point un traitement promoteur d'adhérence du polymère au substrat ; ces travaux ont fait l'objet d'une publication [Gallo05].

### B. Traitement promoteur d'adhérence du substrat



**Figure 3.21** *Illustration des problèmes d'adhérence rencontrés lors de la répllication sur GaAs (a) de lignes de 1 µm et (b) d'un réseau de plots de 100nm de diamètre*

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la compétition entre les énergies de surface des monomères à l'état liquide et du polymère à l'interface du moule est certainement à l'origine du blocage de l'état d'avancement de la polymérisation. Une solution consisterait à augmenter l'énergie de surface du moule pour contrecarrer cet effet. Un problème s'impose alors de manière évidente : on ne peut augmenter l'énergie de surface du moule qu'en réduisant la densité de molécules d'OTS à sa surface, or si l'on découvre certaines parties du moule celles-ci ne seront plus inertes d'un point de vue chimique, et des liaisons covalentes seraient certainement créées entre le polymère et le moule ; les motifs risqueraient alors d'être arrachés. Là encore, la solution consiste donc à reporter le traitement sur l'autre interface, c'est-à-dire de traiter le substrat avec un promoteur d'adhérence.

Le promoteur doit satisfaire plusieurs exigences :

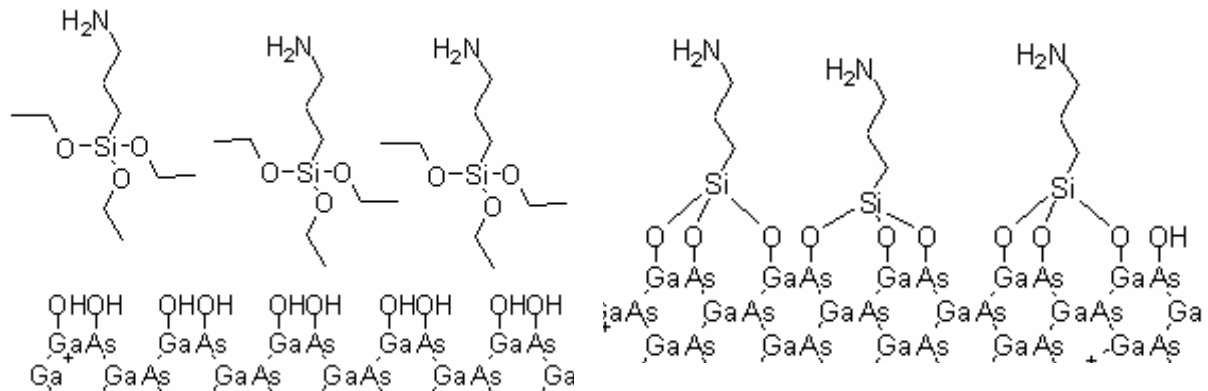
- être capable d'établir des liaisons covalentes avec le substrat et l'époxyxiloxane ;
- ne pas rendre la surface hydrophobe ;
- ne pas présenter une rugosité trop importante, en tout cas largement inférieure aux dimensions des motifs à répliquer.

Là encore, l'auto-assemblage d'une monocouche de molécules peut satisfaire ces trois conditions. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, et par analogie avec le silicium, les chlorosilanes et les éthoxysilanes réagissent avec le semiconducteur hydrolysé pour former des liaisons covalentes ; de l'autre côté, les monomères sont enclins à former des liaisons covalentes par leurs groupements réactifs époxy ou amine.

Nous avons donc cherché parmi les aminosilanes quelles molécules pourraient satisfaire les conditions citées plus haut. Les aminopropyléthoxysilanes, en particulier, ont prouvé leur efficacité sur silicium. Leur chaîne aliphatique est courte, ce qui permet de conserver le caractère hydrophile du GaAs oxydé. La fonction éthoxysilane peut *a priori* réagir avec le GaAs hydrolysé, et la fonction amine peut se lier de manière covalente à l'époxyxiloxane par



ses fonctions époxy. Trois types de molécules ont été retenues : l'aminopropyltriéthoxysilane (APTS), l'aminopropyl-diéthoxyméthylsilane (APDEMS), et l'aminopropylethoxydiméthylsilane (APEDMS). Les produits sont fournis par ABCR.



**Figure 3.22** Réaction idéale de l'APTS avec une surface de GaAs hydrolysé

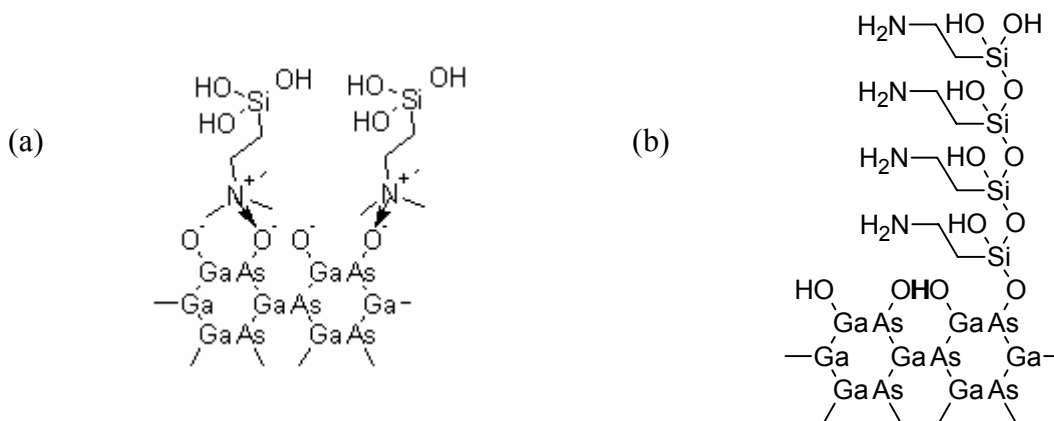
Dans un premier temps, nous avons cherché à greffer les molécules de manière covalente au substrat, sans nous soucier de l'aspect global du traitement de surface. La réaction se produit comme décrit dans la figure 3.22.

La réaction se produit sous réserve que d'une part la surface de GaAs soit correctement hydrolysée, et que de même l'atome de silicium soit hydrolysé [Xu97]. Se produit alors la réaction de greffage, accompagnée d'un dégagement d'éthanol.

Pour hydrolyser le GaAs, il est nécessaire au préalable de l'oxyder. L'efficacité de l'hydrolyse dépend de la nature de l'oxyde que l'on crée à la surface du GaAs. Un traitement UVOCS (UV Ozone Cleaning System) permet de créer de manière reproductible un oxyde mince (3nm d'épaisseur pour 3mn de traitement), tout en nettoyant la surface de tout résidu organique. L'hydrolyse en elle-même est effectuée dans une solution de 10% de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  ; à l'issue de cette étape, compte tenu du fait que les oxydes d'arsenic sont solubles dans l'eau, seuls demeurent à la surface du GaAs en première approximation les oxydes de gallium. Suite à un entretien avec Gleb Pokrovski du Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, nous avons convenu que les formes stables des oxydes hydrolysés de GaAs étaient de la forme  $GaO(OH)$  et  $Ga(OH)_3$ . C'est donc *a priori* la première forme qui se présente à la surface du GaAs, les atomes de gallium étant trivalents. Un bon moyen de s'assurer du fait que la surface est correctement hydrolysée est d'effectuer un greffage de molécules d'OTS dans une solution diluée à 2% dans du trichloréthylène. En effet, ce traitement nécessite la présence de groupements hydroxyl OH à la surface de l'échantillon sur lequel nous voulons greffer les molécules. Le résultat est probant : comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, l'OTS diminue l'énergie de la surface traitée. Avant le traitement, il nous a été impossible de mesurer l'angle de contact d'une goutte d'eau déionisée sur le GaAs hydrolysé tant il était faible ; après traitement à l'OTS, l'angle de contact avec la même eau déionisée était de  $110^\circ$ , témoignant d'un abaissement spectaculaire de l'énergie de surface du GaAs hydrolysé, et donc d'un greffage dense de molécules d'OTS. Nous avons donc confirmé par cette méthode la présence de groupements hydroxyl à la surface du GaAs après l'immersion dans l' $H_2O_2$ .

Dans le même temps, les groupements éthoxy des aminosilanes doivent être hydrolysés grâce à l'eau [Engelhardt87, Caravajal88, Haller78]. L'eau est en effet nécessaire durant cette phase [Vanderberg91] ; toutefois, si elle est en trop grande quantité, elle peut entraîner la mise en œuvre des mécanismes indésirés. Notamment, elle peut par son caractère amphotère réagir

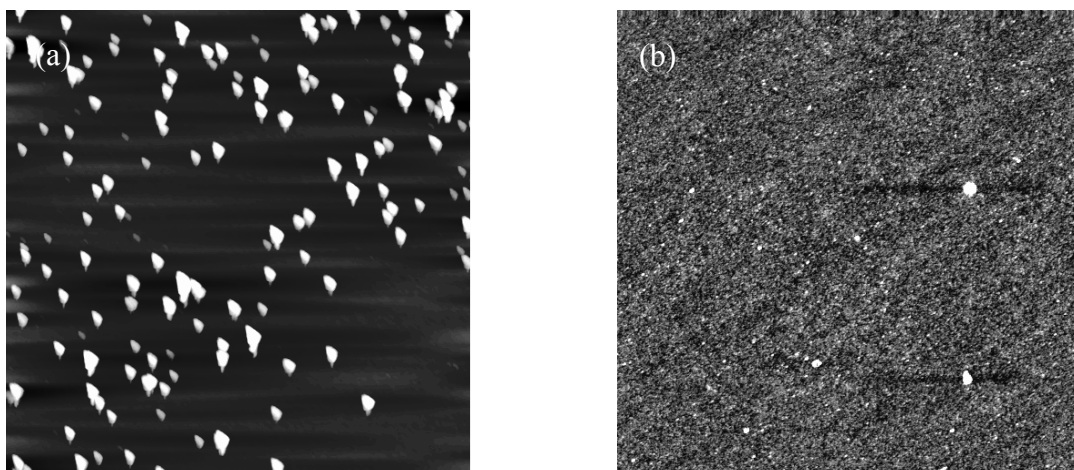
d'une part avec les groupements hydroxyl de la surface de GaAs, donnant des anions  $O^-$ , et d'autre part avec les amines des aminosilanes pour donner  $NH_3^+$ .



**Figure 3.23 Réactions indésirées dues à l'excès d'eau en solution**

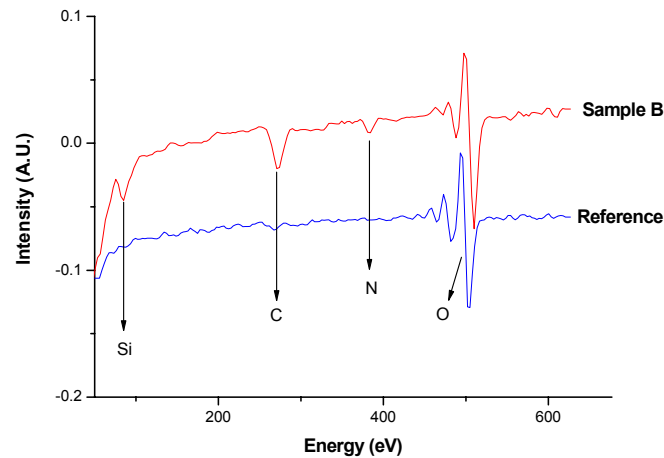
Ces ions interagissent de manière électrostatique et orientent les aminosilanes « la tête en bas », empêchant ainsi les silanes hydrolysés de réagir avec la surface de GaAs (figure 3.23a) [Vrancken95]. La réaction de polymérisation des aminosilanes présentée figure 3.23b est de même activée par l'eau ; elle entre en compétition avec la réaction idéale présentée plus haut [Iglesias02].

C'est cette dernière réaction qui a abouti à la formation des agrégats de 100nm de haut observés par AFM et présentés figure 3.24a. Deux alternatives s'offraient alors à nous pour limiter ces réactions : tout d'abord, nous pouvions réduire la concentration d'eau dans l'éthanol lors de la phase d'hydrolyse des aminosilanes ; toutefois, la densité de greffage aurait été de fait moindre et nous avons écarté cette solution. Nous avons préféré opter pour la seconde possibilité qui consiste à utiliser un autre type de molécule, qui ne présente non pas trois mais deux groupements éthoxy sur le silicium de l'aminosilane, et un groupement méthyle inerte.



**Figure 3.24 Observation AFM d'une surface de GaAs traitée avec (a) de l'APTS et (b) de l'APDEMS. La taille des agrégats est de 100nm dans le cas de l'APTS et de 3nm dans le cas de l'APDEMS**

Sans réduire la probabilité de greffage, la probabilité d'interaction entre aminosilanes est ainsi diminuée [Moon96, Miller03]. Les résultats obtenus sont probants, présentés dans la figure 3.23b. La rugosité de surface est inférieure à 1nm.

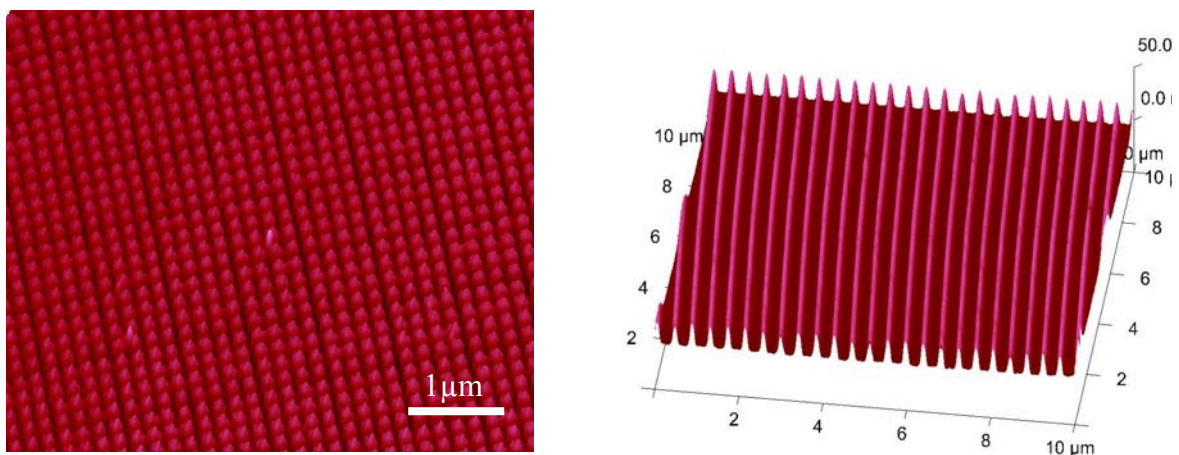


**Figure 3.25** Spectrométrie Auger d'un échantillon traité à l'APDEMS

Pour prouver que les aminosilanes ont bien été greffés à la surface de l'échantillon, après un rinçage dans l'éthanol pur aux ultrasons et un séchage sous flux d'azote, nous avons procédé à son étude par spectrométrie d'électrons Auger. Sur le spectre présenté en figure 3.25, les pics correspondant au carbone, au silicium ainsi qu'à l'azote confirment bien la présence de ces molécules.

La dernière étape est un recuit à 120°C pendant 10mn, pour activer les réactions entre les aminosilanes et la surface du GaAs ; une étape d'ultrasons dans l'éthanol pur est alors nécessaire pour se débarrasser des molécules qui n'ont pas réagi correctement avec la surface.

Le test final fut bien sûr la nanoimpression sur une surface traitée à partir des prépolymères sélectionnés. Les résultats sont présentés dans la figure 3.26. Aucun plot de 100nm de côté n'a été arraché.



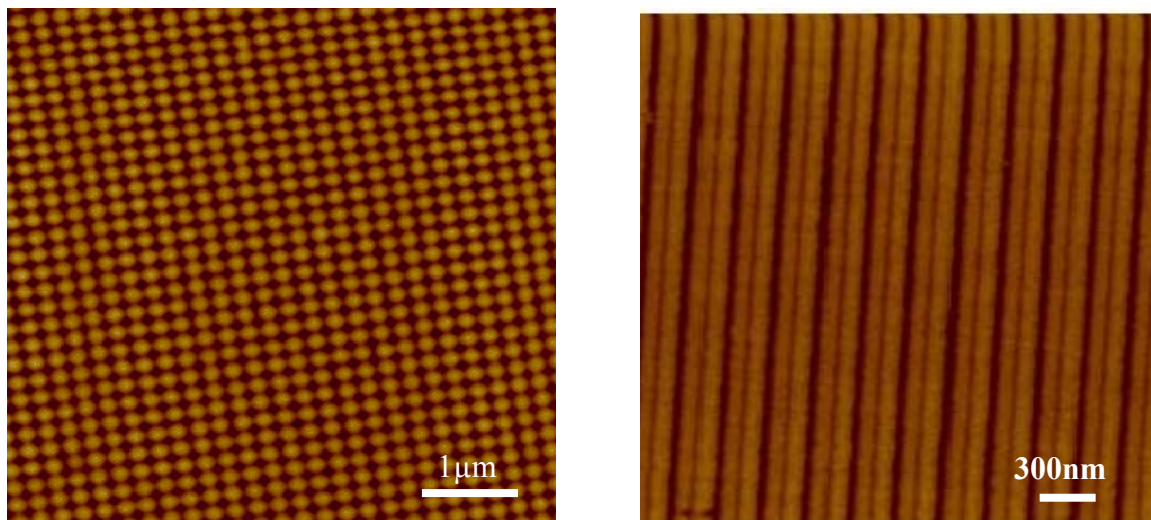
**Figure 3.26** Nanoimpression dans l'époxyxiloxane (a) de plots de 100nm de côté et (b) de lignes de 100nm au pas de 150nm



## V. Transfert des motifs dans le semiconducteur

L'étape de transfert est une étape critique car elle peut engendrer des centres de recombinaisons non radiatives. Cette étape est à l'origine de l'échec de la plupart des équipes de recherche dans leurs efforts pour obtenir de la luminescence d'échantillons gravés. De manière générale, pour obtenir des motifs bien définis, le transfert s'effectue par RIE (Reactive Ion Etching), ou par ICP (Inductive Coupled Plasma). Ces deux techniques de gravure en phase gazeuse peuvent être très anisotropes. La définition des motifs n'en est que meilleure ; toutefois, la composante physique de la gravure, i.e. l'impulsion des ions, peut induire des défauts dans la structure cristalline par bombardement [Liang04]. La deuxième technique, l'ICP, présente l'avantage de découpler les composantes chimique et physique de l'attaque en modulant la tension appliquée entre le cœur du plasma et l'échantillon. Un compromis peut ainsi être trouvé entre la directivité de l'attaque et la création de centres de recombinaisons non radiatives.

Afin de nous affranchir de toute perturbation du réseau cristallin, nous avons choisi dans un premier temps d'effectuer le transfert des motifs en solution. Il s'agit d'un mélange d'oxydant et d'acide. L'eau oxygénée crée deux types d'oxyde. D'une part les oxydes d'arsenic : ils sont solubles dans l'eau, et quittent donc l'échantillon spontanément en solution aqueuse ; d'autre part, les oxydes de gallium qui sont quant à eux attaqués par l'acide. Nous avons optimisé la solution d'attaque en prenant en compte les deux critères majeurs que sont la vitesse d'attaque et l'état de surface après transfert. L'état de surface est optimal en terme de rugosité pour une proportion d'acide/oxydant de 3 pour 1 ; elle est alors inférieure au nanomètre, ce qui convient à la reprise d'épitaxie. Pour ralentir la vitesse d'attaque, une dilution au 100<sup>ème</sup> a été pratiquée. En figure 3.27, nous présentons les essais de transfert des motifs en solution chimique. Ces motifs ont été obtenus par Olivier Desplats, leur hauteur est d'environ 40nm. A l'avenir, nous pensons que l'ICP est idéale pour le transfert, car l'on peut envisager de transférer, d'éliminer le polymère qui a servi de masquage et de passiver le substrat dans le même bâti, ce qui limite les contaminations potentielles. Toutefois, cette étape reste à optimiser. Le transfert en solution donne des résultats satisfaisants. Une étude des flancs est à mener car leur nature doit avoir une influence capitale sur la reprise d'épitaxie et la répartition des espèces apportées à la surface.



*Figure 3.27*

*Transfert des motifs par gravure en solution chimique*

Les solutions d'attaque sont connues pour révéler les plans les plus denses, i.e. [111], mais pour des profondeurs d'attaque plus importantes. Il convient donc de vérifier l'allure des flancs.

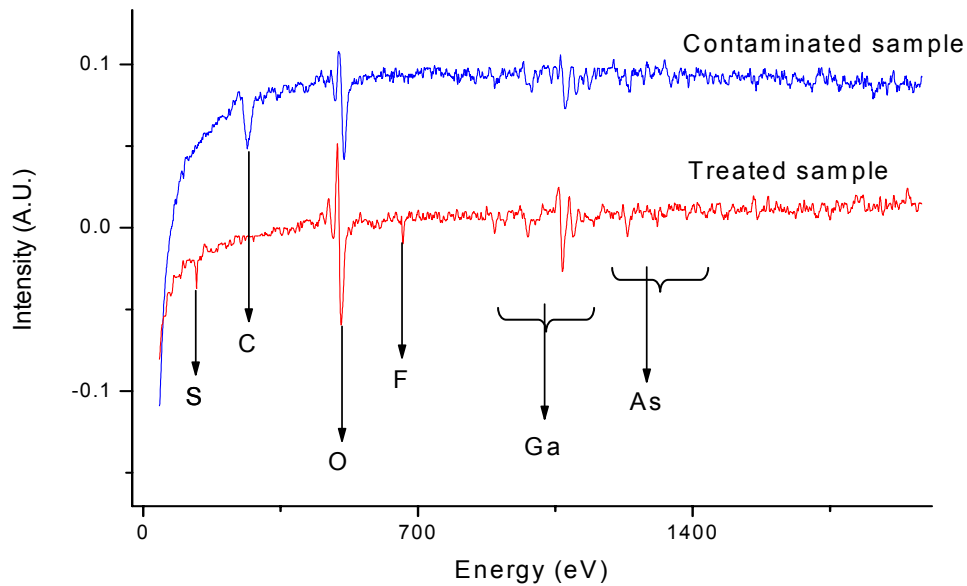
## VI. Reprise d'épitaxie

### A. Nettoyage et traitement de surface

C'est l'ultime étape avant la reprise d'épitaxie : il faut éliminer les résidus de polymère à la surface du semiconducteur. Le nettoyage doit être parfait ; en effet, les résidus organiques peuvent lors de la reprise d'épitaxie être à l'origine de défauts du réseau cristallin, et ainsi nuire à la luminescence de l'échantillon. Pire encore, ils peuvent entraîner une pollution durable du bâti. Le polymère, comme nous l'avons vu précédemment, s'élimine facilement dans une solution d'acide sulfurique dilué ; ce dernier s'attaque principalement aux liaisons siloxane. Un rinçage au trichloréthylène/acétone/éthanol/eau déionisée, suivi d'un traitement à l'acide fluorhydrique, permet d'obtenir une propreté de surface satisfaisante ; toutefois, le fait d'effectuer ces étapes en solution induit des défauts, certainement dus aux séchages successifs.

Nous avons mis au point une méthode rapide, efficace et qui permet d'obtenir des résultats jamais observés jusqu'à présent. Elle permet d'éliminer les résidus organiques tout en passivant la surface, la rendant inerte pendant les phases de transfert de l'échantillon vers le réacteur du bâti d'épitaxie.

Il s'agit d'un traitement au plasma  $O_2/SF_6$ . L'action de ce plasma sur les résidus organiques a été étudiée de manière intense par le passé [Flamm88]. Les modèles stipulent que ce sont les atomes d'oxygène qui sont à l'origine de l'attaque radicalaire de ces résidus, par rupture des liaisons entre atomes de carbone. Les atomes de fluor, quant à eux, y participent indirectement en créant des sites d'activation où les atomes d'oxygène auront plus de facilité, d'un point de vue énergétique, à attaquer les liaisons carbone. Cette réaction conduisant à l'élimination des produits organiques entre en compétition avec la passivation par le fluor. Dans un premier temps, lors de la phase d'attaque du polymère, cette passivation doit à tout prix être évitée : en effet, sous une couche de fluorocarbones, qui sont des composés très inertes d'un point de vue chimique, l'oxygène ne peut pas agir. Ce n'est que lorsque l'ensemble des résidus est éliminé que l'on souhaite passiver la surface. Pourtant, l'élimination du polymère ne peut se faire qu'en présence de fluor ; le compromis consiste donc à mettre l'oxygène en excès dans le plasma. Nous utilisons un rapport 5/1.



**Figure 3.28** *Décontamination et passivation d'un échantillon nanoimprimé de GaAs*

Quand tout le polymère a été éliminé, le GaAs commence par s'oxyder, puis est passivé par le SF<sub>6</sub>. Le soufre et le fluor ont toujours été considérés comme étant des passivants remarquables pour le GaAs ; toutefois, les expériences à ce sujet n'ont été menées qu'en solution, utilisant du (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S [Shikata91] et du HF [Jeng99]. Or, les avantages d'utiliser un plasma sont nombreux :

- le traitement est effectué à basse pression, ce qui limite l'afflux de nouveaux contaminants
- de plus, les réactions s'effectuent en déséquilibre thermodynamique, les produits de ces réactions étant constamment évacués, et les réactifs constamment renouvelés. Contrairement à la phase liquide, où une pellicule comportant un excès de produits peut se former à la surface de l'échantillon, ce qui bloque la réaction d'élimination, le polymère peut être totalement éliminé en phase gazeuse
- le traitement est globalement plus homogène, grâce à l'intense circulation des réactifs
- enfin, les échantillons n'ont pas à être séchés, ce qui est à notre sens une source potentielle de défauts en moins.

La spectroscopie d'électrons Auger des échantillons avant et après traitement apporte la preuve de l'efficacité des deux phases combinées de nettoyage et de passivation ; le pic de carbone disparaît, cédant la place au soufre et au fluor (figure 3.28).

## B. Résultats

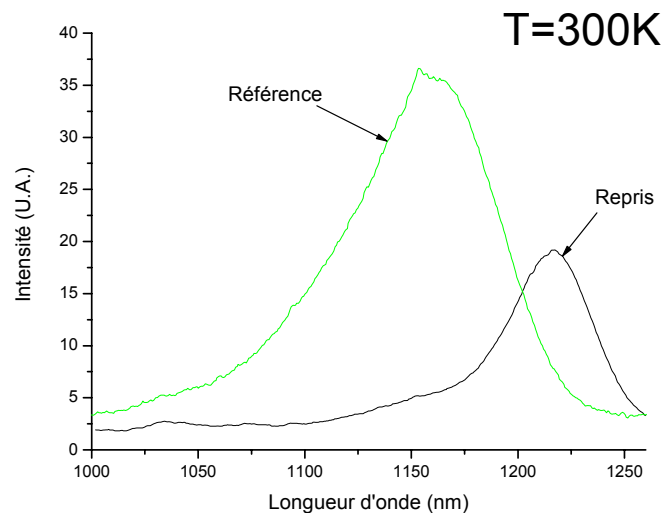
### 1. Définition de la structure

Les motifs définis dans le GaAs sur lesquels a été effectuée la reprise d'épitaxie ont été présentés dans la figure 3.26a. Afin de rattraper l'état de surface, rugueux à l'échelle atomique, 5MC de GaAs ont été déposées. 2nm d'un ternaire de Ga<sub>0,9</sub>In<sub>0,1</sub>As ont ensuite été épitaxiés, puis ce fut au tour des boîtes quantiques épitaxiées à la vitesse de 0.05MC/s à 520°C. L'épaisseur critique de transition a été dépassée de 20%. La structure a enfin été

recouverte par 30nm de GaAs, et un autre plan de boîtes a été déposé, dans les mêmes conditions que le plan précédent. A la sortie du bâti d'épitaxie, 5mn d'UVOCs ont été pratiquées sur l'échantillon afin d'éviter la formation d'un oxyde natif qui empêche l'observation de sa surface par AFM.

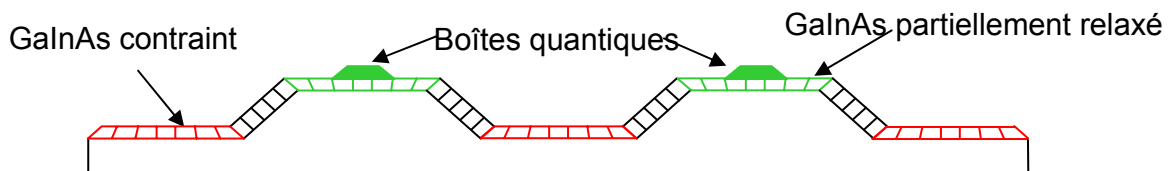
## 2. Photoluminescence

La nanoimpression, combinée au traitement exposé dans le paragraphe précédent, permet d'éviter la création de centres de recombinaisons non-radiatives. Preuve en est la faible différence d'intensité entre un échantillon de référence, et un échantillon ayant subi une structuration par nanoimpression et un traitement  $O_2/SF_6$ , présentée ci-dessous en figure 3.29.



**Figure 3.29** Photoluminescence à température ambiante d'un échantillon après nanostructuration, traitement de surface et reprise d'épitaxie, et sa référence

L'explication du décalage vers le rouge de l'émission est à chercher dans le premier chapitre. Le ternaire de GaInAs est tantôt en compression, tantôt en extension comme il l'est schématisé dans la figure 3.30. Le sommet des plots, en tension, constitue un site de nucléation préférentiel pour les boîtes quantiques.



**Figure 3.30** Principe de la création de sites préférentiels de nucléation réguliers

Le volume des boîtes à l'équilibre est plus important lorsqu'elles sont épitaxiées sur le ternaire de GaInAs partiellement relaxé, comme le montre l'équation (1.2) du premier chapitre. On peut aussi déduire de cette même équation que les boîtes sont plus riches en indium ; ces deux faits concourent à abaisser l'énergie des états excitoniques confinés dans ces boîtes, ce qui a pour effet de décaler vers le rouge leur spectre d'émission.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que la répartition aléatoire des boîtes quantiques sur l'échantillon est à l'origine de la disparité de leur taille ; le fait d'espacer régulièrement les boîtes a pour conséquence directe la diminution de la largeur à mi hauteur de la luminescence de l'échantillon structuré. C'est certainement ce fait qui est à l'origine de la diminution de la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission des boîtes, observable sur la figure 3.29 : l'échantillon de référence a une LMH de 70meV ; celle de l'échantillon ayant subi une reprise d'épitaxie est de 40meV. Des observations similaires à basse température (8K) ont été effectuées par Kiravittaya *et al.* [Kiravittaya06].

## VII. Conclusion

Les objectifs de ce chapitre ont été atteints, à savoir que nous nous sommes dotés d'un moyen de structurer le GaAs en particulier à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres, sans créer de défauts, qui sont autant de centres potentiels de recombinaison non-radiative. La technique de nanoimpression de prépolymères très fluides permet en effet de réaliser des motifs de masquage combinés dans une large gamme allant de quelques dizaines de nanomètres au centimètre, en peu de temps, puisque le temps d'une nanoimpression est de 10mn, et à un coût défiant toute concurrence, une nanoimpression coûtant en elle-même moins d'un euro.

Une prérogative à la reprise d'épitaxie sur un échantillon est que celui-ci soit débarrassé de tout contaminant. Ce problème a été résolu en utilisant un plasma d'O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>. Son rôle est double, puisqu'il attaque les résidus organiques, et que dans le même temps il passive la surface du semiconducteur. La phase gazeuse est idéale dans cette étape : en effet, elle permet une meilleure évacuation des produits de la réaction d'élimination des résidus, une meilleure homogénéité d'attaque, et l'absence d'étape de séchage. Une spectroscopie d'électrons Auger a enfin prouvé la présence de soufre et de fluor à la surface du GaAs après ce traitement ; ce sont tous les deux d'excellents passivants, qui ne contaminent pas les bâtis d'épitaxie de semiconducteurs III-V.

La reprise d'épitaxie sur un échantillon structuré a prouvé l'efficacité de ces méthodes, puisque la luminescence de cet échantillon est intense ; la perte de signal est d'un tiers environ, ce qui est l'état de l'art à notre connaissance. Les résultats préliminaires de croissance de boîtes quantiques sur surface nanostructurée sont probants, puisqu'ils montrent une réduction significative de la largeur à mi-hauteur de leur spectre d'émission ; ceci serait dû à une meilleure répartition des boîtes sur le substrat, et ainsi d'un resserrement de la répartition de leur taille.

## Conclusion générale

Ce travail visait la réalisation de spinLEDs à boîtes quantiques à courant polarisé en spin. Dans ce projet (soutenu par une ACI), notre partenaire privilégié a été l'équipe « Optoélectronique Quantique » du Laboratoire de Nanophysique, Magnétique et Optoélectronique de l'Institut des Sciences Appliquées de Toulouse (LNMO-INSAT) dirigé par Xavier Marie, qui a pris en charge la caractérisation de la luminescence des structures et composants, et avec lequel nous avons eu une interaction constante.

L'application directe de ces travaux porte sur la spintronique. Ce domaine est particulièrement prometteur si l'on considère qu'il vient en précurseur d'une autre discipline pleine d'avenir : l'informatique quantique. Dans les deux cas, l'information est supportée par le degré de liberté interne qu'est le spin des électrons. Pour tirer pleinement parti des principes de la mécanique quantique toutefois, il faut envisager un nombre très restreint de particules. C'est ce que se propose d'étudier l'informatique quantique. L'électronique de spin utilise bien sûr le spin des porteurs, mais les ensembles de particules considérés sont plus étendus. Elle a toutefois le mérite de jalonner la route vers l'informatique quantique : l'injection de porteurs polarisés d'une part, les effets que peut subir le spin de ces particules en mouvement dans le semiconducteur d'autre part (grâce auxquels il peut être manipulé, ou à cause desquels il peut perdre sa cohérence), et enfin la recombinaison radiative en photons polarisés à leur tour. Dans ce cadre, le composant qu'est la spinLED a permis de qualifier une partie de ces phénomènes. Si l'objectif premier était d'évaluer le rendement de l'injection, la spinLED a aussi donné l'occasion, dans le cadre de l'optimisation du rendement de sa zone active, d'utiliser des boîtes quantiques dopées  $p$ . Le dopage à raison d'un trou par boîte permet d'allonger de manière significative la durée de vie du spin des porteurs confinés en leur sein, surpassant même la durée de vie de l'exciton. Les boîtes doivent cependant remplir certaines conditions de géométrie, de composition, et de densité ; grâce à l'effort bibliographique présenté dans le premier chapitre, ces caractéristiques, qui ont dû faire l'objet d'un compromis, ont pu être réunies et ont permis l'optimisation des structures pin à boîtes quantiques dopées  $p$  pour l'application visée.

Dans l'espoir de pouvoir résoudre les mesures d'injection en temps, et pour pouvoir profiter du blocage de la polarisation dans les boîtes, nous avons enfin envisagé d'adapter la structure des spinLEDs afin de pouvoir les caractériser dans le domaine des hyperfréquences. L'identification des caractéristiques intrinsèques et extrinsèques a abouti à la conception d'un composant coplanaire doté de ponts à air. Pour pouvoir les exploiter, un banc d'électroluminescence résolue en temps et en polarisation a été mis au point au LNMO-INSAT. La caractérisation des composants est toujours en cours.

La marge de manœuvre pour moduler les propriétés des boîtes quantiques obtenues par EJM est somme toute très réduite. Les principaux inconvénients de ces nanostructures sont directement liés à leur mode de croissance qui engage en grande partie des phénomènes statistiques. Ainsi, la taille des boîtes et, de fait, leurs niveaux énergétiques sont dispersés. De plus, on n'est jamais assuré de la position exacte de leur nucléation. Ces points ne sont pas gênants dans le cadre de l'électronique de spin, où le comportement d'un ensemble de boîtes est considéré. Dans un cadre plus prospectif, où l'on considèrera les boîtes de manière individuelle, cette dispersion peut se révéler bien plus préjudiciable. Pour contourner le caractère aléatoire de la croissance des boîtes quantiques, une solution consiste à créer des sites de nucléation préférentiels contrôlés, ce qui revient à mettre en forme la surface du semiconducteur.

Au commencement de cette thèse, nous ne pensions pas que le chemin vers la production de nanostructures semiconductrices de qualité serait si long. Le fait est que les nombreuses équipes de recherches par le monde qui s'impliquent activement pour relever ce défi stratégique pour la nanophotonique semblent peiner à structurer les semiconducteurs à cette échelle, et ce sans créer de centres de recombinaison non radiative. Preuve en est le nombre très restreint de travaux publiés à ce sujet. Les objectifs initiaux ont dû être révisés, mais la thèse, tout compte fait, s'en est trouvée enrichie.

Les difficultés rencontrées nous ont en effet fait prendre conscience, dès le début, qu'une solution préconçue n'était pas envisageable. Pour parvenir à nos fins, il nous a fallu prendre beaucoup de liberté par rapport aux techniques disponibles. Les résultats que l'on obtient grâce à ces dernières ont beau être spectaculaires, ils ne satisfont pas pour la plupart aux principales exigences que nous nous sommes fixées : la résolution et l'absence de défauts en premier lieu, la facilité de mise en œuvre et la rapidité ensuite, et enfin la compatibilité avec l'extrême propreté qu'impose la reprise d'épitaxie. Nos recherches se sont orientées vers un concept découvert par Gutenberg il y a plus de cinq siècles, et récemment adapté aux nanotechnologies par Chou en 1995 : l'impression. Le concept de Chou, là encore, a dû être profondément remanié, tant les conditions de pression et de température étaient délétères pour nos substrats. En choisissant la voie d'un mélange de prépolymères très fluides, nous nous sommes positionnés de manière originale sur le créneau de la nanoimpression.

La simplicité de cette technique est déroutante. Elle a tendance à faire oublier qu'aux échelles abordées, la surface prévaut sur le volume, et que l'ensemble des concepts de réaction chimique notamment, ou de résistance des matériaux, est à réviser. Nous avons essayé de sensibiliser le lecteur à ces problèmes sous-jacents, et inhérents aux nanotechnologies en général. Les problèmes d'adhérence au substrat ont notamment été réglés grâce à l'autoassemblage d'une monocouche de molécules en surface, et les problèmes de volume d'activation ont été identifiés et contournés. La thèse de O. Desplats, qui reprend ces travaux, approfondira ces notions. D'ores et déjà, nous savons que beaucoup de propriétés des matériaux à cette échelle restent à exploiter.

En ce qui concerne le transfert des motifs, il faut avouer que peu d'efforts ont été déployés pour trouver une alternative à l'attaque chimique en solution ; c'est la seule à nos yeux qui garantit à l'heure actuelle de ne pas induire de défauts dans le cristal semiconducteur. En considérant que le seuil de tolérance aux défauts peut ne pas être nul toutefois, nous pensons que l'attaque par plasma, type ICP, reste une solution viable, car elle permet dans un même temps de transférer les motifs, d'éliminer le polymère qui a servi de masque, et de passiver la surface de l'échantillon avant la reprise d'épitaxie.

L'étape de passivation, qui précède directement la reprise d'épitaxie, est cruciale si l'on veut minimiser la contamination du substrat structuré. Chaque contaminant est une source de défaut potentielle ; la technique proposée, qui est une exposition au plasma d' $O_2/SF_6$ , a prouvé son efficacité pour éliminer les résidus organiques et pour passiver la surface de l'échantillon au soufre et au fluor. La surface, parfaitement nettoyée, se retrouve protégée par cette couche de passivants, qui ne sont pas contaminants pour les semiconducteurs III-V.

Ainsi, la reprise d'épitaxie sur une surface nanostructurée s'est révélée être un succès. La luminescence obtenue est plus intense que par aucune autre technique ; à notre connaissance, c'est la première fois qu'une luminescence de cette intensité a été obtenue à température ambiante, pour des boîtes épitaxiées sur un échantillon nanostructuré, si proches de l'interface de reprise (30nm). Bien que ce succès soit arrivé trop tard dans la thèse pour pouvoir prétendre en tirer pleinement parti pour une application dans les spinLEDs, il ouvre à la

réalisation de structures à boîtes quantiques luminescentes épitaxiées sur substrat nanostructuré.

Notre travail contribue ainsi à rendre possible la localisation planaire de boîtes et l'homogénéisation de leurs caractéristiques structurales, et partant, électroniques. Cette clé, qui permet d'ouvrir un des verrous majeurs de leur fabrication, laisse espérer la conception de nouveaux composants qui bénéficieront de la levée d'une contrainte handicapante. Ce d'autant plus, que la technologie de nanoimpression que nous avons choisie permet de façonner la matière avec une grande liberté dans la position, forme et dimensions des motifs.

Ces structures à boîte(s) quantique(s) localisée(s) devraient contribuer à l'avenir au développement de (nano)composants novateurs pour la spintronique et à son application pour l'informatique quantique, disciplines émergentes et déjà en plein essor.





# Annexe du Chapitre 1

Cette annexe est dédiée aux concurrents les plus sérieux des boîtes quantiques : les colloïdes.

Ce terme désigne un état particulier de la matière (« colloïde » vient de « colle ») méconnu jusqu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle, mais utilisé depuis la nuit des temps. En Mésopotamie, les artistes utilisaient déjà des encres à base de pigments stabilisés en solution aqueuse qui, même une fois séchées, étaient à nouveau solubles. Ainsi, les ratures pouvaient être facilement corrigées. Il fallut toutefois attendre les travaux de Wolfgang Oswald, au début du siècle précédent, pour comprendre que ces encres n'étaient qu'une forme de colloïdes parmi tant d'autres. Equations annexe 1

Aujourd'hui, les colloïdes sont partout : la plupart des peintures, des aliments, ou des produits cosmétiques en contiennent, et leurs applications en optoélectronique se développent rapidement (DELs, éclairage pour la domotique, l'automobile, les textiles intelligents, ...). De nombreux travaux scientifiques ont été consacrés à cet état de la matière « ultradivisée ». Ils ont mis en exergue que si dans une solution classique l'interaction entre les molécules est très nettement inférieure à  $kT$ , les forces attractives de Wan der Waals agrègent les colloïdes ; pour qu'une solution reste « liquide », il faut contrecarrer ces forces attractives. Dans une solution aqueuse, les particules peuvent être chargées : elles se repoussent par interactions coulombiennes. Si l'on écrante ces interactions en ajoutant par exemple un sel, les forces de Wan der Waals prennent le dessus, et les colloïdes s'agrègent [deGennes01]. Ce phénomène est à l'origine du changement de couleur d'une solution de colloïdes d'or, qui vire du rouge au bleu lorsque l'on ajoute du sel, le rouge correspondant à l'absorption des photons les plus énergétiques par des particules individuelles, le bleu correspondant à l'inverse à l'absorption de photons moins énergétiques par des particules agrégées de taille plus conséquentes comme l'a montré Faraday [Faraday57].

Une partie de cette famille nous intéresse tout particulièrement : il s'agit des colloïdes semiconducteurs, capables tout comme les boîtes quantiques de confiner les porteurs dans les trois dimensions de l'espace réel. De manière succincte, nous allons relater les différentes méthodes de synthèse de ces particules [Trindade01], puis nous nous intéresserons à leurs propriétés de luminescence. En effet, compte tenu de leur géométrie simple, elles nous permettront d'étudier les états discrets simplifiés que nous retrouverons par la suite dans des structures plus complexes que sont les boîtes quantiques. Enfin, nous concluons avec leurs applications potentielles et les raisons pour lesquelles elles ne peuvent pas, dans de nombreux cas, remplacer les boîtes quantiques.

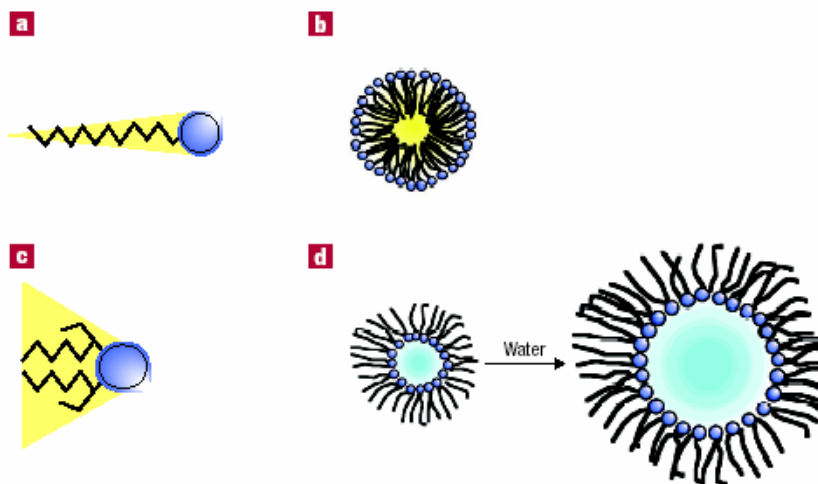
## A. Synthèse des colloïdes

### 1. Par micelles inversées

La technique de synthèse des colloïdes par micelles inversées tire parti du fait qu'un surfactant, i.e. des molécules qui présentent une tête hydrophile et une queue hydrophobe, peut s'autoassembler de manière remarquable en formant des particules de formes variées [Evans86] (figure A1.1).

Une forme de micelle intéresse tout particulièrement celles et ceux qui cherchent à synthétiser les colloïdes : il s'agit de la micelle inversée, obtenue grâce à la forme particulière dite « en bouchon de champagne » du surfactant indiqué en figure A1.1(c). Ces micelles peuvent constituer autant de réservoirs pouvant contenir des précurseurs de colloïdes métalliques,

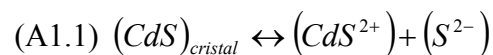
magnétiques ou semiconducteurs [Petit88]. En fusionnant, elles mettent en commun les réactifs et constituent une chambre de réaction nanométrique. Par exemple, en utilisant des micelles de CTAB-butanol-octane dont une moitié contient du  $H_2S$ , l'autre moitié contenant des cations  $Cd^{2+}$  liés au surfactant, on obtient des nanocristaux de CdS. Grâce à leur forme régulière, les nanocristaux obtenus sont sphériques ; ils sont de même très purs et leur cristallinité est parfaite [Pileni93, Courty02, Pileni03]. La technique couvre les tailles qui permettent un confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace réel, de 2 à 20nm typiquement. Elle est la plus récente des techniques qui utilisent un milieu confiné pour la réaction de précipitation. D'autres méthodes équivalentes utilisent les zéolites [Wang87], les gels [Choi94], les polymères [Wang87b], ou les verres [Shinojima89] pour confiner la réaction de synthèse.



**Figure A1.1** *Micelles normales (b) obtenues à partir de surfactants coniques (a), et micelles inversées (d) obtenues à partir de surfactants dits « en bouchon de champagne »(c) [Pileni03]*

## 2. Par précipitation arrêtée

Brus *et al.* ont montré qu'il était possible d'obtenir des colloïdes de CdS à partir d'un mélange de solutions aqueuses de  $CdSO_4$  et de  $(NH_4)_2S$ . La stabilité des nanocristaux obéit à l'équation bilan



Les petits cristaux de CdS étant moins stables que les cristaux plus gros, ils ont tendance à se dissoudre en ions, et repassent en solution. Ils peuvent ainsi venir alimenter les cristaux de taille plus importante, qui sont plus stable d'un point de vue thermodynamique : c'est la maturation d'Ostwald, que nous verrons plus en détail plus loin dans ce chapitre. Le degré de précipitation dépend du solvant utilisé : ainsi, si l'on utilise dans ce cas précis de l'acetonitrile, le diamètre des nanoparticules obtenu est d'environ 30Å [Rosetti84].

## 3. A partir de précurseurs moléculaires

Cette technique a été découverte par Murray *et al.* [Murray93]. Elle consiste à injecter un mélange de  $(CH_3)_2Cd$  et de séléniure de tri-n-octylphosphine dans une solution d'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) entre 120°C et 300°C. L'avantage de cette technique est triple : d'une part la faible dispersion en taille des particules, avoisinant 5% ; d'autre part, elle permet

d'obtenir en une seule étape des colloïdes encapsulés, ce qui améliore la qualité de la luminescence comme nous le verrons dans le paragraphe suivant ; enfin, la quantité de colloïdes produits est plus importante que les deux précédentes, puisqu'on peut en produire plusieurs grammes lors d'une réaction.

#### 4. Passivation

La passivation est une étape nécessaire dans la conception des colloïdes. En effet, et c'est un inconvénient majeur à ces particules, leur surface est exposée à l'environnement extérieur ; les effets de surface sont par conséquent importants. Ils induisent au mieux des états de surface de basse énergie, au pire des centres de recombinaisons non-radiatives. Pour éviter ces effets, deux approches peuvent être envisagées : dans le cas de colloïdes obtenus par la méthode des précurseurs moléculaires, la passivation s'effectue pendant la croissance. Dans les autres cas, on peut les recouvrir a posteriori de molécules donneuses d'électrons tels que les amines [Dannhausser86] ou les thiols [Henglein95], qui ont l'avantage de se greffer facilement à la surface, ou bien utiliser d'autres colloïdes, plus petits, par exemple des particules de CdS greffées de groupements hydroxyles (figure A1.2) [Spanhel87].

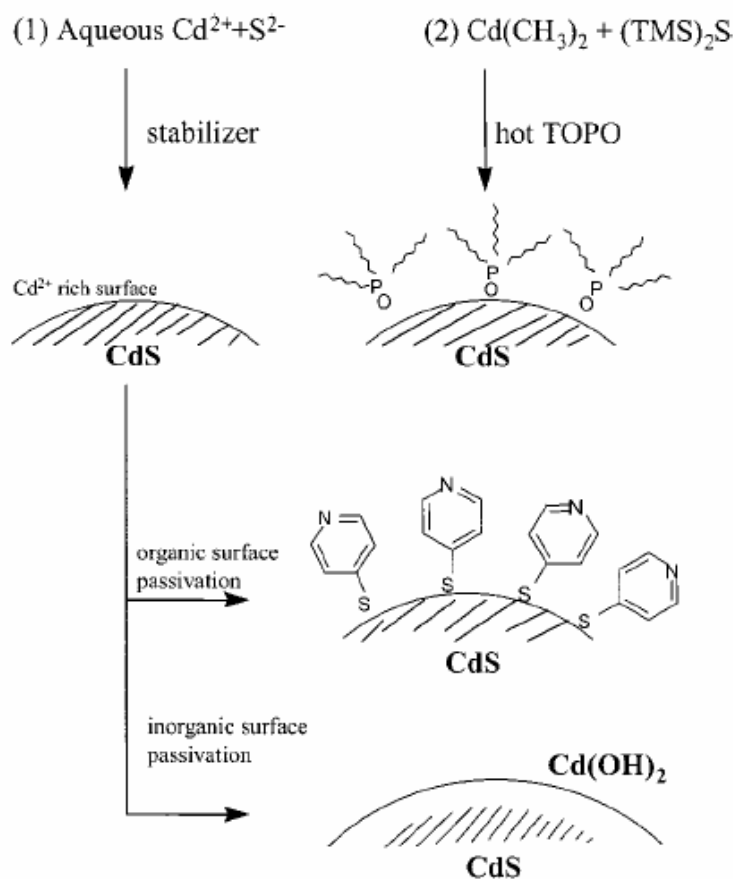


Figure A1.2 Principales méthodes de passivation des colloïdes [Spanhel87]

#### 5. Tri des colloïdes

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, l'énergie des photons émis par les colloïdes dépend de leur taille ; pour obtenir des spectres de luminescence très fins, il faut resserrer la distribution de leur taille en les triant. Pour ce faire, plusieurs moyens peuvent être envisagés. Ils vont de la simple centrifugation, au tri par l'application de champs électrique ou

magnétique, jusqu'à la diffusion de flux de colloïdes en solution par un champ optique [Glückstad04].

## B. Etats électroniques et luminescence des colloïdes semiconducteurs

### 1. Etats électroniques des porteurs confinés dans les colloïdes

Il est intéressant de se pencher sur les états électroniques des porteurs confinés dans les colloïdes, car ils permettent une approche simplifiée des états des boîtes quantiques [Yoffe93] ; nous aborderons ces derniers plus loin dans ce chapitre.

En effet, les colloïdes sont sphériques, homogènes et dépourvus de contraintes, quand les boîtes quantiques sont pyramidales et présentent un gradient de concentration et de contrainte.

Nous avons vu plus haut dans ce paragraphe que les techniques de fabrication actuelles permettent d'obtenir des colloïdes d'une cristallinité parfaite. La fonction d'onde des électrons plongés dans un potentiel cristallin de périodicité  $l$  présente une symétrie de Bloch, et peut être ainsi écrite sous la forme

$$(A1.2) \quad \begin{aligned} \psi(r) &= \phi(kr)u(r) \\ u(r+l) &= \exp(iql)u(r) \\ q \rightarrow q' &= q + \frac{2\pi p}{l} \quad p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

où  $u(r)$  est une fonction de Bloch modulant l'onde plane  $\phi(kr)$  de vecteur d'onde  $k$  ;  $p$  est un entier. En première approximation, l'effet de la périodicité du réseau cristallin se traduit par un changement de masse ; l'énergie des particules est de la forme

$$(A1.3) \quad E \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

où  $m^*$  est la masse effective de la particule, tandis que les effets de confinement dans les trois directions de l'espace discrétisent le spectre énergétique des porteurs, car si le colloïde est de rayon  $R$ , nous avons la relation

$$(A1.4) \quad \psi(r \geq R) = 0$$

qui traduit le fait que la densité de probabilité de présence des porteurs est nulle en dehors de la nanoparticule. En effet, le vide qui entoure les colloïdes assure aux barrières énergétiques en bordure du semiconducteur d'être suffisamment haute pour que cette hypothèse soit vérifiée en première approximation.

Les nanoparticules que nous considérons sont semiconductrices : elles présentent une bande de valence et une bande de conduction séparées par une bande d'énergie interdite de hauteur  $E_g$ . Pour des températures non nulles, ou dans le cas de couplage avec un champ électromagnétique extérieur, la probabilité pour qu'un électron de la bande de valence franchisse cette bande interdite pour venir dans la bande de conduction est non nulle. Ce franchissement conduit à un état vacant de la bande de valence ; l'électron et le trou ainsi formés peuvent interagir, s'ils sont suffisamment proches, pour former un exciton. Son rayon est défini par la relation

$$(A1.5) \quad a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]$$

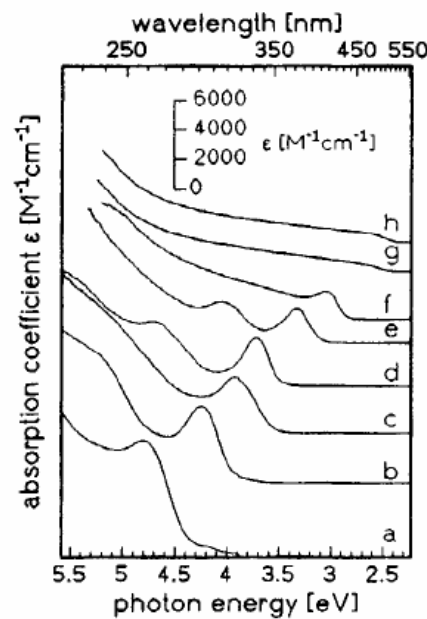
où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du semiconducteur,  $e$  la charge élémentaire de l'électron,  $m_e^*$  et  $m_h^*$  les masses effectives des électrons et des trous.

Dans les régimes de forts confinements, pour lesquels le rayon de la nanoparticule est inférieur à  $a_B$ , l'interaction coulombienne au sein de l'exciton ne peut plus être négligée ; l'Hamiltonien du système doit être corrigé et prend la forme

$$(A1.6) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|}$$

qui se traduit par un changement d'énergie de bande interdite

$$(A1.7) \quad \Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R}$$



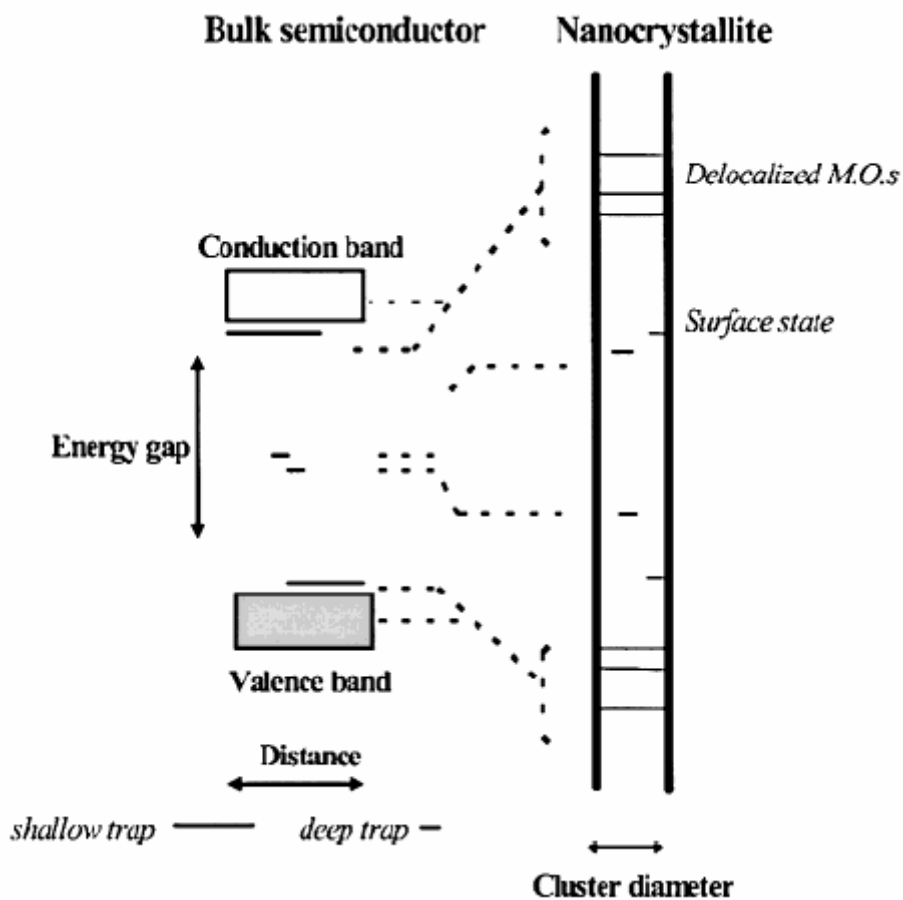
**Figure A1.3** Evolution de l'énergie excitonique avec la taille de particules de CdS, dont les diamètres sont (a) 6,4 (b) 7,2 (c) 8,0 (d) 9,3 (e) 11,6 (f) 19,4 (g) 28 (h) 48Å [Chestnoy86]

Ces équations mettent en exergue le fait que l'énergie de la bande interdite augmente quand la taille du colloïde diminue : quand le terme lié à l'interaction coulombienne décale le spectre vers le rouge en  $\frac{1}{R}$ , le terme lié à la localisation décale le spectre vers le bleu en  $\frac{1}{R^2}$ . Cette tendance, que nous retrouverons par la suite dans les boîtes quantiques, est illustrée par la figure A1.3.

Un autre effet remarquable peut être tiré de la figure A1.3 : avec la diminution de la taille des nanoparticules et l'augmentation du confinement des porteurs, le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous est meilleur : la force d'oscillateur des excitons en est augmentée, et l'intensité, comme la définition du pic excitonique, sont meilleures. Nous retrouverons toutes ces caractéristiques lorsque, plus tard dans ce chapitre, nous étudierons les

états confinés dans les boîtes quantiques. Cependant, la géométrie et la composition complexes de ces objets nous conduiront à utiliser des méthodes de modélisation plus sophistiquées.

De même, nous avons volontairement simplifié l'étude des colloïdes, car certaines particularités structurales qu'ils présentent modifient le spectre énergétique de leurs porteurs. En effet, localement, certaines lacunes peuvent conduire localement à une rupture de la symétrie de Bloch et ainsi à une augmentation de la masse effective des porteurs ; ceux-ci s'en retrouvent fortement localisés sur des pièges profonds qui peuvent donner lieu à des recombinaisons radiatives de moindre énergie. Là encore, nous pourrions exploiter ces particularités en les rapprochant, en fin de chapitre, de l'étude du matériau GaInAsN. En résumé, les états des porteurs confinés sont comparés aux états dans le massif en figure A1.4.



*Figure A1.4 Comparaison entre les états électroniques du massif et des nanoparticules [Masumoto97]*

### C. Applications des colloïdes

Les colloïdes présentent des qualités certaines, qui leur permettent d'être utilisés pour des applications intéressantes que nous allons exposer dans ce paragraphe : elles concernent à la médecine où ils peuvent être utilisés comme marqueurs, à la chimie en tant que catalyseurs de certaines réactions d'oxydoréduction, ou encore à l'optoélectronique ou à la conversion d'énergie solaire. Nous concluons cependant sur les avantages d'avoir recours aux boîtes quantiques dans certains cas, notamment lorsque l'on cherche à les insérer dans la zone active de composants optoélectroniques.

## D. Applications

### 1. Applications des colloïdes à la biologie

La biologie et la médecine exploitent principalement trois des grandes qualités que présentent les colloïdes, et qui ont été exposées plus haut dans ce chapitre : d'une part, ils sont facilement manipulables car ils peuvent être mis en solution, et que l'on peut ainsi profiter des avancées récentes dans le domaine de la microfluidique. D'autre part, on peut moduler leur longueur d'onde d'émission (ou d'absorption) en jouant sur leur taille. Enfin, on peut les fonctionnaliser, et cela de manière individuelle. En conséquence, ils sont intéressants pour marquer les molécules ou les cellules [Wu03], pour les suivre dans les organismes [Parak02] ou réaliser de l'imagerie *in vivo* [Dubertet02] ; notamment, on peut les utiliser pour marquer des brins d'ADN en fonction des séquences que ces derniers comportent [Taylor00]. La détection, qui succède au marquage, peut être soit optique, et il a été démontré que les colloïdes présentent lors de l'excitation par des photons une section efficace plus grande de plusieurs ordres de grandeur par rapport à des marqueurs de type chromophores organiques [Larson00], soit électrique où là encore ils se montrent très efficaces [Weller93]. Les colloïdes ont permis de repousser les limites de la détection, qui peut désormais atteindre la molécule individuelle.

### 2. Conversion et stockage d'énergie

Dans l'intérêt de l'environnement, les sources d'énergie alternatives doivent être développées pour incarner une alternative crédible aux énergies fossiles, ou nucléaires (fusion exceptée). Le soleil est aujourd'hui la principale source d'énergie renouvelable ; l'efficacité des cellules solaires dépend entre autres de la largeur de la gamme spectrale qu'elles couvrent. Or nous avons vu plus haut que l'énergie des photons que les colloïdes absorbent dépend de la taille de ces colloïdes, que l'on peut faire varier à souhait. Nous voyons alors tout l'intérêt que peut présenter l'utilisation de ces nanoparticules, insérés par exemple dans des substrats transparents tels que le  $\text{TiO}_2$  très poreux [Weller93], pour faire des capteurs solaires à large bande spectrale.

### 3. Des colloïdes dans les capteurs chimiques

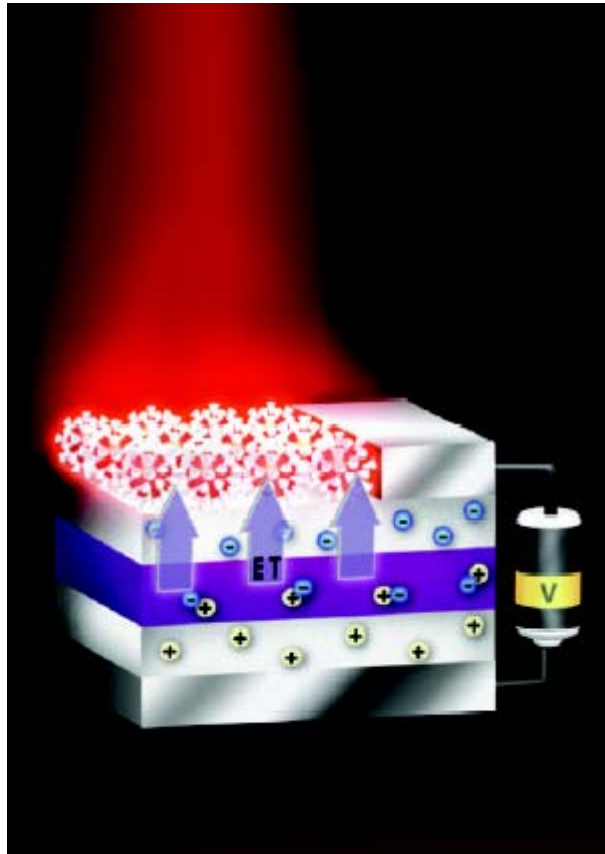
Au fait que l'on peut facilement faire varier le gap des colloïdes s'ajoute l'avantage qu'elles présentent un grand rapport surface/volume ; cela les destine naturellement à des applications chimiques, car elles peuvent catalyser des réactions d'oxydoréduction. En effet, si l'on crée un exciton dans les colloïdes en les excitant de manière radiative, celles-ci peuvent céder les porteurs à des molécules qui y seraient éventuellement greffées ; elles peuvent ainsi participer à l'oxydation ou à la réduction de ces molécules. Il a par exemple été montré que l'on pouvait, à l'aide de particules de ZnS, oxyder certains alcools ou réduire le  $\text{CO}_2$  en acide formique [Ohtaki96]. A l'inverse bien sûr, on peut récupérer les porteurs en provenance de ces réactions d'oxydoréduction pour capter la présence de substances chimiques de manière sélective [Hoffman92].

### 4. Applications optoélectroniques

Une application récente et originale des colloïdes est leur insertion dans la zone active de diodes électroluminescentes organiques. Elle présente les avantages de la fabrication et de la manipulation aisée de matériaux organiques, ainsi que la finesse spectrale des colloïdes [Coe02].



Le principal problème de ce type de composants optoélectroniques vient de la difficulté de transférer l'énergie électrique dans les colloïdes. Ce problème a été récemment, mais de manière partielle, résolu par Klimov *et al.* : ils ont su exploiter le transfert d'énergie dit de Förster, qui est non radiatif, [Basko99] et qui permet d'alimenter, à partir d'un puits quantique semiconducteur, des colloïdes au travers d'une couche de ligands organiques (figure A1.5) [Achermann04].



**Figure A1.5** Le couplage de Förster permet un transfert énergétique efficace entre le puits quantique semiconducteur et les colloïdes [Achermann04]

Toutefois, il est entendu que les pertes engendrées par ce transfert d'énergie n'auraient pas lieu si les nanoparticules étaient parfaitement intégrées à la structure, i.e. s'il n'existait pas de barrière énergétique à franchir entre le matériau massif, d'où proviennent les porteurs, et les nanoparticules, sièges des recombinaisons radiatives.

C'est là tout l'intérêt d'utiliser l'épithaxie par jets moléculaires (EJM) pour fabriquer des nanocristaux semiconducteurs, et ce en adéquation parfaite avec le matériau massif qui les entoure. Cela représente un gain considérable en terme d'intégration, de synthèse et d'efficacité d'injection des porteurs.

Le chapitre 1 est consacré à de tels nanocristaux, les boîtes quantiques.

## Annexe du Chapitre 2

### A. L'ordinateur quantique

L'idée d'un tel ordinateur a germé en 1982, quand Richard Feynman a considéré la simulation d'objets obéissant à la loi de la mécanique quantique par d'autres systèmes quantiques [Feynman82]. Ce n'est cependant qu'en 1985 que David Deutsch fit découvrir au monde toute la puissance des ordinateurs quantiques dans un article théorique décrivant le fonctionnement complet de tels systèmes [Deutsch85]. S'en suivit la recherche d'une application concrète qui pourrait démarquer les calculateurs quantiques des classiques ; pendant de nombreuses années, les problèmes résolus par des ordinateurs quantiques simulés ont relevé de la curiosité tant ils étaient marginaux. Il fallut attendre 1994 et l'algorithme de Peter Shor, de AT&T Bell Labs, pour que l'application décisive ne fût découverte : il s'agit de la factorisation de nombres entiers en nombres premiers [Shor94]. L'impact était autant politique que scientifique, compte tenu des enjeux stratégiques que représente ce problème : c'est par cette méthode en effet que sont codées et décodées la plupart des informations confidentielles.

Expliquons brièvement en quoi un ordinateur quantique surpasse l'ordinateur classique dans ce domaine. Une manière simpliste de factoriser un nombre premier  $N$  est d'évaluer le reste d'une division euclidienne d'un nombre  $p$  plus petit que  $\sqrt{N}$ . Si le reste est nul, l'on peut conclure que  $p$  est facteur. Cette méthode s'avère cependant très inefficace : en effet, pour factoriser un nombre à 60 chiffres, même en utilisant un ordinateur pouvant effectuer cette opération  $10^{10}$  fois par seconde (ce qui relève encore à l'heure actuelle de l'anticipation), cela prendrait plus de temps que l'âge de l'univers. Peter Shor fit remarquer que ce problème pouvait être résolu d'une autre manière, plus adaptée au calcul quantique. Prenons pour décrire cette méthode un entier simple,  $N = 15$ , que nous souhaitons factoriser. Pour ce faire, prenons un entier positif plus petit que  $N$ ,  $a = 7$ , et définissons la fonction  $f(x) \rightarrow x : 7^x \text{ mod } 15$ . Par exemple,  $f(3) = 13$ , compte tenu du fait que  $7^3 = 343 = 15 \cdot 22 + 13$ . Les Mathématiques montrent que cette fonction est périodique ; d'ailleurs, dans notre exemple, les solutions sont  $f(x) = 1, 7, 4, 13, 1, 7, 4, \dots$  pour des valeurs successives de  $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ . Une fois cette période déterminée, ici  $r = 4$ , le problème se résume à trouver le plus grand diviseur commun de  $N$  et  $a^{r/2} \pm 1$ . Dans notre exemple, il s'agit de trouver le plus grand diviseur commun de 15 et 48 ou 50, qui nous renvoient 3 ou 5, qui sont bien les facteurs de 15.

Cette méthode ne paraît pas plus avantageuse que la première, de prime abord ; c'est vrai pour un ordinateur classique, qui doit pour trouver la période de  $f$  calculer de nombreuses fois la fonction. Avec un ordinateur quantique, cette méthode est pratique, car si l'on prépare une série de nombre  $0, 1, 2, 3, 4, \dots$  il est possible en une seule opération d'obtenir les images superposées de ces nombres par la fonction  $f$ . En effectuant la transformée de Fourier quantique de cette superposition, ce qui est aisé à l'aide d'un ordinateur quantique, on peut facilement retrouver leur périodicité. Ainsi, quand la complexité de ce problème traité de

manière classique varie au mieux en  $O\left[\exp\left(\left(\frac{64}{9}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{1}{3}} (\log N)^{\frac{2}{3}}\right)\right]$  [Odlyzko85], ce qui revient

à dire que le temps machine augmente de manière exponentielle avec la longueur du nombre, le même problème traité avec un ordinateur quantique varie en  $O((\log N)^2 \log \log N)$ , avec une

étape additionnelle en  $\log N$  pour finaliser le calcul [Shor99]. Le second algorithme est clairement supérieur.

## B. La cryptographie quantique

Nous avons montré que grâce aux ordinateurs quantiques il sera facile de casser un code basé sur la multiplication de nombres premiers ; il faut donc trouver un autre moyen d'envoyer des informations sécurisées. Là encore, les principes de la mécanique quantiques vont nous être d'un grand secours. Ce sont Stephen Wiesner et Charles Bennett d'IBM, et Gilles Brassard de l'Université de Montréal dans les années 1980 qui ont jeté les bases de la cryptographie quantique.

L'expression « cryptographie quantique » est assez abusive, car il ne s'agit pas de coder les informations sur un support quantique, mais d'envoyer au destinataire la clé d'un code de manière absolument sûre. Son principe est fondé sur l'incompatibilité de deux bases différentes d'états de polarisation linéaire. En effet, la transmission de données peut se faire en utilisant les deux états de polarisation linéaire orthogonaux d'un photon par exemple. Désignons ces états par  $|x\rangle$  et  $|y\rangle$ , et attribuons leur par convention la valeur 1 à la polarisation  $|x\rangle$  et 0 à la polarisation  $|y\rangle$ . On peut donc, par l'envoi de la séquence xxxxyyyy coder le message 11110000. C'est Alice qui vient d'envoyer cette séquence à son confident Bob. Grâce à une lame biréfringente, qui sépare les composantes longitudinales et transverses de la polarisation des photons envoyés par Alice, Bob peut déterminer la séquence du message. Ce simple dispositif ne permet pas encore l'envoi de données totalement sécurisées : en effet, si Eve, l'espionne, intercepte les photons envoyés par Alice, rien ne lui empêche d'envoyer des photons identiques à Bob.

Polariseurs d'Alice								
Séquences de bits	1	1	1	1	0	0	0	0
Analyseurs de Bob								
Mesures de Bob	1	1	0	1	1	0	0	0
Bits retenus	1	1	-	1	-	0	-	0

*Figure A2.1 Transmission de la clé entre Alice et Bob*

Alice et Bob ne savent en rien que la ligne a été violée. C'est ici qu'entre en jeu la mécanique quantique, plus précisément le principe de superposition. Alice envoie à Bob quatre types de photons ; deux photons sont polarisés suivant  $Ox$  et  $Oy$ , nous les désignerons respectivement par  $\updownarrow$  et  $\leftrightarrow$ , les deux autres étant polarisés à  $\pm 45^\circ$   $Ox'$  et  $Oy'$ . Les photons polarisés suivant  $Ox$  et  $Ox'$  codent la valeur 1, les photons polarisés suivant  $Oy$  et  $Oy'$  codant la valeur 0.

De même, Bob utilise pour analyser les photons envoyés par Alice quatre analyseurs pouvant prendre les directions verticale, horizontale, et  $\pm 45^\circ$  ; la suite d'analyseurs qu'il utilise est aléatoire. La figure 2.25 donne l'ensemble des résultats en fonction de l'association polariseur/analyseur.

Après l'envoi et l'enregistrement d'un nombre suffisant de photons, Bob annonce publiquement la suite d'analyseurs qu'il a utilisés, tout en gardant secrets ses résultats. Alice compare alors la liste des analyseurs qu'a donné Bob, et après les avoir comparés avec ses polariseurs, elle lui communique publiquement la liste des analyseurs compatibles avec ses polariseurs. Les bits qui correspondent à une association polariseur/analyseur incompatibles sont rejetés ; pour le reste, Alice et Bob sont certains qu'ils ont la même séquence de bits retenus.

Si maintenant Eve tente d'intercepter la séquence envoyée, avec par exemple un analyseur orienté suivant  $Ox'$  pour tenter d'intercepter l'envoi d'un photon polarisé suivant  $Ox$  par Alice, elle va *perturber la mesure*, ne sachant pas a priori que le photon est polarisé suivant  $Ox$ . Elle va renvoyer un photon à Bob polarisé suivant  $Ox'$ , et dans 50% des cas statistiquement, Bob ne va pas trouver le bon résultat. Alice et Bob vont donc enregistrer une réduction de la corrélation entre les valeurs de leurs bits, pour en conclure que leur message a été intercepté [LeBellac03]. Il est à noter qu'un dispositif expérimental inspiré de ce principe a été monté à Genève par Muller *et al.*, démontrant son efficacité dans un premier temps sur 1100m par l'envoi de photons uniques à 800nm, puis sur 23km en passant à  $1,3\mu\text{m}$  [Muller93].

### C. Support quantique de l'information

Il reste à définir l'ensemble des supports potentiels de l'information à transmettre ou à traiter. Pour le codage de bits quantiques, n'importe quel système quantique ayant au moins deux niveaux d'énergie discrets suffisamment séparés peut convenir. Les expérimentateurs de l'Ecole Nationale Supérieure travaillent essentiellement sur des atomes de Rydberg en microcavité [Domokos95], ceux de National Institute of Standards and Technology utilisent des ions confinés dans des pièges magnéto-optiques [Monroe95]. Ces techniques permettent une parfaite maîtrise des interactions du système avec l'environnement pour en soustraire les effets. Les états fondamentaux et excités des atomes sont orthogonaux dans l'espace de Hilbert, et l'on peut préparer une combinaison linéaire de ces états en modulant la durée d'une impulsion laser en résonance avec la transition du fondamental au premier niveau excité. Il serait toutefois illusoire de vouloir en tirer quelque application autre que fondamentale.

On peut alors remarquer que les électrons possèdent un degré de symétrie interne, le spin, dont les états sont de même orthogonaux dans l'espace de Hilbert. Ils peuvent jouer le même rôle que les atomes de Rydberg décrits plus haut ; il faut cependant savoir d'une part préparer des états polarisés en spin, et d'autre part mesurer cette polarisation. Avant de préparer et mesurer la polarisation d'états individuels toutefois, il est plus simple de s'intéresser à un ensemble étendu d'états. C'est ce que nous nous sommes proposé d'étudier dans ce chapitre, en considérant deux structures dont le fonctionnement est basé sur le spin des électrons : la spinLED et le spinFET. Ces deux composants sont les pendants respectifs de la diode électroluminescente (Light Emitting Diode) et du transistor à effet de champ (Field Effect Transistor).



## Références bibliographiques

---

### A

---

- [Achermann04] M. Achermann, M.A. Petruska, S. Kos, D.L. Smith, D.D. Koleske and V.I. Klimov *Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well* Nature 429, 642 (2004)
- [Ahopelto94] J. Ahopelto, H. Lezec, Y. Ochiai, A. Usui, and H. Sakaki *Maskless InP wire formation on planar GaAs substrates* Appl. Phys. Lett. 64, 499 (1994)
- [Alchalabi03] K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kostorz and H. Zogg *Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots with Nearly Uniform Sizes* Phys. Rev. Lett. 90, 026104 (2003)
- [Alloing05] B. Alloing, C. Zinoni, V. Zwiller, L. H. Li, C. Monat, M. Gobet, G. Buchs, A. Fiore E. Pelucchi and E. Kapon *Growth and characterization of single quantum dots emitting at 1300 nm* Appl. Phys. Lett. 86, 101908 (2005)
- [Ashby47] W. R. Ashby *Principles of the self-organizing dynamic system* J. Gen. Psychol. 37, 125 (1947)
- [Austin04] M.D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon and S.Y. Chou *Fabrication of 5nm linewidth and 14nm pitch features by nanoimprint lithography* Appl. Phys. Lett. 84, 5299 (2004)
- [Awschalom02] D.D. Awschalom, D. Loss, and N Samarth *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation* Ed. Springer (2002)

### B

---

- [Bacher93] G. Bacher, C. Hartmann, H. Schweizer, H. Nickel, T. Held and G. Mahler *Exciton dynamics in InxGa1-xAs/GaAs quantum-well heterostructures: Competition between capture and thermal emission* Phys. Rev. B 47, 9545 (1993)
- [Ballet01] P. Ballet, J. B. Smathers, H. Yang, C. L. Workman, and G. J. Salamo *Control of size and density of InAs/(Al, Ga)As self-organized islands* J. Appl. Phys. 90, 481 (2001)
- [Basko99] D. Basko, G.C. La Rocca, F. Bassani, V.M. Agronovich *Förster energy transfer from a semiconductor quantum well to an organic material overlayer* Eur. Phys. J. B 8, 353 (1999)
- [Bauer04] J. Bauer, D. Schuh, E. Uccelli, R. Schulz, A. Kress, F. Hofbauer, J. J. Finley, and G. Abstreiter *Long-range ordered self-assembled InAs quantum dots epitaxially grown on (110) GaAs* Appl. Phys. Lett. 85, 4750 (2004)
- [Bayer00] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel *Hidden symmetries in the energy levels of excitonic 'artificial atoms'* Nature 405, 923 (2000)
- [Bayer02] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Klopff, and F. Schäfer *Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots* Phys. Rev. B 65, 195315 (2002)
- [Behrend96] J. Behrend, M. Wassermeier and K. H. Ploog *Virtual-surfactant mediated epitaxy of InAs on GaAs(001) studied by scanning tunneling microscopy* J. Cryst. Growth 167, 440 (1996)

- [Belk97] J. G. Belk, C. F. McConville, J. L. Sudijono, T. S. Jones and B. A. Joyce *Surface alloying at InAs---GaAs interfaces grown on (001) surfaces by molecular beam epitaxy* Surf. . 387, 213 (1997)
- [Bester05] G. Bester and A. Zunger *Cylindrically shaped zinc-blende semiconductor quantum dots do not have cylindrical symmetry: Atomistic symmetry, atomic relaxation, and piezoelectric effects* Phys. Rev. B 71, 45318 (2005)
- [Bir76] G.L. Bir, A.G. Aronov and G.E. Pikus Sov. Phys. JETP 42, 705 (1976)
- [Bortoleto03] J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. Bettini, L. P. Cardoso, and M. M. G. de Carvalho *Spatial ordering in InP/InGaP nanostructures* Appl. Phys. Lett. 82, 3523 (2003)
- [Bosacchi97] A. Bosacchi, P. Frigeri, S. Franchi, P. Allegri and V. Avanzini *InAs/GaAs self-assembled quantum dots grown by ALMBE and MBE* J. Cryst. Growth. 175/176, 771 (1997)
- [Braun05] P.-F. Braun, X. Marie, L. Lombez, B. Urbaszek, T. Amand, P. Renucci, V. K. Kalevich, K. V. Kavokin, O. Krebs, P. Voisin, and Y. Masumoto *Direct Observation of the Electron Spin Relaxation Induced by Nuclei in Quantum Dots* Phys. Rev. Lett. 94, 116601 (2005)
- [Brooks83] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, M. Karplus *CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations* J. Computational Chem. 4, 187 (1983)
- [Bruls02] D. M. Bruls, J. W. A. M. Vugs, P. M. Koenraad, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, M. Hopkinson, M. S. Skolnick, Fei Long and S. P. A. Gill *Determination of the shape and indium distribution of low-growth-rate InAs quantum dots by cross-sectional scanning tunneling microscopy* Appl. Phys. Lett. 81, 1708 (2002)
- [Bychkov84] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba *Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers* J. Phys. C 17, 6039 (1984)

---

## C

---

- [Cahay03] M. Cahay and S. Bandyopadhyay *Conductance modulation of spin interferometers* Phys. Rev. B 68, 115316 (2003)
- [Califano02] M. Califano and P. Harrison *Composition, volume, and aspect ratio dependence of the strain distribution, band lineups and electron effective masses in self-assembled pyramidal In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As/GaAs and SixGe<sub>1-x</sub>/Si quantum dots* J. Appl. Phys. 91, 389 (2002)
- [Caravajal88] G.S. Caravajal D. E. Leyden, G. R. Quinting and G. E. Maciel *Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance* Anal. Chem. 60 1776 (1988)
- [Carlin91] J.F. Carlin, R. Houdré, A. Rudra, M. Ilegems *Island formation in ultra-thin InAs/InP quantum wells grown by chemical beam epitaxy* Appl. Phys. Lett. 59, 3018 (1991)
- [Cartoixà03] X. Cartoixà-Soler *Theoretical methods for spintronics in semiconductors with applications* Caltech (2003)
- [Chabinyo03] M.L. Chabinyo, J. Christopher Love, J.H. Thywissen, F. Cervelli, M.G. Prentiss and G.M. Whitesides *Self-Assembled Monolayers Exposed to Metastable Argon Beams Undergo Thiol Exchange Reactions* Langmuir 19, 2201 (2003)
- [Chakraverty67] B.K. Chakraverty *Grain size distribution in thin films* J. Phys. Chem. Solids 28, 2401 (1967)
- [Chestnoy86] N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull, L. E. Brus *Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: the nature of the emitting*

*electronic state* J. Phys. Chem. 90, 3393 (1986)

[Choi94] K.M. Choi and K.J. Shea *Amorphous Polysilsesquioxanes as a Confinement Matrix for Quantum-Sized Particle Growth. Size Analysis and Quantum Size Effect of CdS Particles Grown in Porous Polysilsesquioxanes* J. Phys. Chem. 98, 3207 (1994)

[Choquette93] Kent D. Choquette and Lloyd R. Harriott *Dry lithography using focused ion beam implantation and reactive ion etching of SiO<sub>2</sub>* Appl. Phys. Lett. 62, 3294 (1993)

[Chou95] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers* Appl. Phys. Lett. 67, 3114 (1995)

[Chuang95] S.L. Chang *Physics of optoelectronic devices* N.Y. Wiley (1995)

[Coe02] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi and V. Bulović *Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices* Nature 420, 800 (2002)

[Coli02] P. Coli and G. Iannaccone *Modelling of self-organized InAs quantum dots embedded in an AlGaAs/GaAs heterostructure* Nanotechnology 13, 263 (2002)

[Cortez01] S. Cortez, O. Krebs, S. Laurent, M. Senes, X. Marie, P. Voisin, R. Ferreira, G. Bastard, J-M. Gérard, and T. Amand *Optically Driven Spin Memory in n-Doped InAs-GaAs Quantum Dots* Phys. Rev. Lett. 89, 207401 (2001)

[Courty02] A. Courty, I. Lisiecki, and M. P. Pileni *Vibration of self-organized silver nanocrystals* J. Chem. Phys. 116, 8074 (2002)

[Cusack97] M. A. Cusack, P. R. Briddon, and M. Jaros *Absorption spectra and optical transitions in InAs/GaAs self-assembled quantum dots* Phys. Rev. B 56, 4047 (1997)

---

## D

---

[D'yakonov71] M.I. D'yakonov and V.I. Perel Sov. Phys. JETP 33, 1053 (1971)

[Dannhauser86] T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten, G. McLendon *Photophysics of quantized colloidal semiconductors: Dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines* J. Phys. Chem. 90, 6074 (1986)

[deBroglie29] L. de Broglie *The Wave Nature of the Electron* Nobel Prize lecture (1929) <http://nobelprize.org/physics/laureates/1929/broglie-lecture.html>

[deGennes01] P.G. de Gennes *Ultradivided matter* Nature 412, 385 (2001)

[Deutsch85] D. Deutsch *Quantum theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer* Proc. R. Soc. London A 400, 97 (1985)

[Dobbs97] Harvey T. Dobbs, Dimitri, D. Vvedensky, Andrew Zangwill, Jonas Johansson, Niclas Carlsson, and Werner Seifert *Mean-Field Theory of Quantum Dot Formation* Phys. Rev. Lett. 79, 897 (1997)

[Domokos95] P Domokos, J. M. Raimond, M. Brune, S. Haroche *Simple cavity-QED two-bit universal quantum logic gate: The principle and expected performances* Phys. Rev. A 52, 3554 (1995)

[Dresselhauss55] G. Dresselhauss *Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures* Phys. Rev. 100, 580 (1955)

[Dubertet02] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, and A. Libchaber *In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles* Science 298, 1759 (2002)

[Dzhioev02] R. I. Dzhioev, K. V. Kavokin, V. L. Korenev, M. V. Lazarev, B. Ya. Meltser, M. N. Stepanova, B. P. Zakharchenya, D. Gammon, and D. S. Katzer *Low-temperature spin relaxation in n-type GaAs* Phys. Rev. B 66, 245204 (2002)



[Dzyaloshinskii58] I. Dzyaloshinskii *Phys. Chem. Solids* 4, 241 (1958)

---

## E

---

[Ebiko99] Y. Ebiko, S. Muto, D. Suzuki, S. Itoh, H. Yamakoshi, K. Shiramine, T. Haga, K. Unno and M. Ikeda *Scaling properties of InAs/GaAs self-assembled quantum dots* *Phys. Rev. B* 60, 8234 (1999)

[Eigen71] M. Eigen *Self organization of matter and the evolution of biological macro molecules* *Naturwissenschaften* 58,465 (1971)

[Einstein21] A. Einstein *Fundamental Ideas and Problems of the Theory of Relativity* Nobel Prize Lecture (1921) <http://nobelprize.org/physics/laureates/1921/einstein-lecture.html>

[Engelhardt87] H. Engelhardt and P. Orth *J. Liq. Chromatogr.* 10 1999 (1987)

[Evans86] D. F. Evans, D. J. Mitchell, B. W. Ninham *Oil, water, and surfactant: properties and conjectured structure of simple microemulsions* *J. Phys. Chem.* 90, 2817 (1986)

[Eynik04] K. G. Eyink, K. Mahalingam, J. Pitz, H. Smith, and L. Grazulis *Planar InAs growth on GaAs(001) and subsequent quantum dot formation by a surface induced morphological instability* *J. Vacuum Sci. Technol. B* 22, 2261 (2004)

---

## F

---

[Fafard96] S. Fafard, S. Raymond, G. Wang, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J. L. Merz, P. M. Petroff and J. E. Bowers *Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots* *Surf. Sci.* 361, 778 (1996)

[Faraday57] M. Faraday *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 147, 145 (1857)

[Fert01] A. Fert and H. Jaffrès *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor* *Phys. Rev. B* 64, 184420 (2001)

[Feynman82] R.P. Feynman *Simulating Physics with Computers* *Int. J. Theor. Phys.* 21, 467 (1982)

[Fiederling03] R. Fiederling, P. Grabs, W. Ossau, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp *Detection of electrical spin injection by light-emitting diodes in top- and side-emission configurations* *Appl. Phys. Lett.* 82, 2160 (2003)

[Fiederling99] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag and L. W. Molenkamp *Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode* *Nature* 402, 787 (1999)

[Fischetti91] M.V. Fischetti *Monte Carlo simulation of transport in technologically significant semiconductors of the diamond and zinc-blende structures. I - Homogeneous transport* *IEEE Trans. Electron. Devices* 38, 634 (1991)

[Flamm88] D.L. Flamm *The design of plasma etchants* *Plasma Chem. Plasma Process.* 1, 317 (1981)

[Flatté00] M. E. Flatté and J. M. Byers *Spin Diffusion in Semiconductors* *Phys. Rev. Lett.* 84, 4220 (2000)

[Foncesca98] L. R. C. Fonseca, J. L. Jimenez and J. P. Leburton *Electronic coupling in InAs/GaAs self-assembled stacked double-quantum-dot systems* *Phys. Rev. B* 58, 9955 (1998)

[Fraenkel55] H. Fraenkel-Conrat and R.C. Williams *Reconstitution of Active Tobacco Mosaic Virus from Its Inactive Protein and Nucleic Acid Components* *Proc. Nat. Acad. Sci.* 41, 690 (1955)

[Friedman98] .J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz and J.M. Olson *1-eV solar cells with*

*GaInNAs active layer* J. Cryst. Growth 195, 409 (1998)

---

## G

---

- [Gallo05] P. Gallo, B. Viallet, E. Daran and C. Fontaine *Efficient aminosilane adhesion promoter for soft nanoimprint on GaAs* Appl. Phys. Lett. 87, 183111 (2005)
- [Gammon00] D. Gammon *Semiconductor physics: Electrons in artificial atoms* Nature 405, 899 (2000)
- [Ganichev03] S.D. Ganichev and W. Prettl *Spin photocurrents in quantum wells* J. Phys.: Condens. Matter 15, R935 (2003)
- [Garcia97] J. M. García, 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 quantum dots* Appl. Phys. Lett. 71, 2014 (1997)
- [Gardelis99] S. Gardelis, C. G. Smith, C. H. W. Barnes, E. H. Linfield, and D. A. Ritchie *Spin-valve effects in a semiconductor field-effect transistor: A spintronic device* Phys. Rev. B 60, 7764 (1999)
- [Gibbs76] J.W. Gibbs, Trans. Connect. Acad. 3, 108 (1876)
- [Gil86] B. Gil, J. Camassel, J.P. Albert and H. Mathieu *Local symmetry of nitrogen pairs in GaP* Phys. Rev. B 33, 2690 (1986)
- [Glückstad04] J. Glückstad *Microfluidics: Sorting particles with light* Nat. Mater. 3, 9 (2004)
- [Goldstein85] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices* Appl. Phys. Lett. 47, 1099 (1985)
- [Gong04] Q. Gong, P. Offermans, R. Nötzel, P. M. Koenraad, and J. H. Wolter *Capping process of InAs/GaAs quantum dots studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy* Appl. Phys. Lett. 85, 5697 (2004)
- [Granados03A] Daniel Granados and Jorge M. García *In(Ga)As self-assembled quantum ring formation by molecular beam epitaxy* Appl. Phys. Lett. 82, 2401 (2003)
- [Granados03B] D. Granados and J. M. García *Customized nanostructures MBE growth: from quantum dots to quantum rings* J. Cryst. Growth. 251, 213 (2003)
- [Gündoğdu04] K. Gündoğdu, K. C. Hall, T. F. Boggess, D. G. Deppe and O. B. Shchekin *Ultrafast electron capture into p-modulation-doped quantum dots* Appl. Phys. Lett. 85, 4570 (2004)
- 

## H

---

- [Haisma96] J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel and J. van den Berg *Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication* J. Vacuum Sci. Technol. B 14, 4124 (1996)
- [Haller78] Ivan Haller *Covalently attached organic monolayers on semiconductor surfaces* J. Am. Chem. Soc. 100, 8050 (1978)
- [Hammar99] P. R. Hammar, B. R. Bennett, M. J. Yang, and M. Johnson *Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface* Phys. Rev. Lett. 83, 203 (1999)
- [Hanbicki02] A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou *Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor* Appl. Phys. Lett. 80, 1240 (2002)

- [Hardtdegen93] H. Hardtdegen, R. Meyer, M. Hollfelder, Th. Schäpers, J. Appenzeller, H. Løken-Larsen, Th. Klocke, C. Dieker, B. Lengeler, H. Lüth, and W. Jäger *Optimization of modulation-doped Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As/InP heterostructures towards extremely high mobilities* J. Appl. Phys. 73, 4489 (1993)
- [Henglein95] A. Henglein *Electronics of colloidal nanometer particles* Ber. Bunsenges. Chem. 99, 903 (1995)
- [Heyderman00] L. J. Heyderman, H. Schift, C. David, J. Gobrecht and T. Schweizer *Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography* Microelec. Eng. 54, 229 (2000)
- [Hines05] D.R. Hines, S. Mezheny, M. Breban, E.D. Williams, V.W. Ballarotto, G. Esen, A. Southard and M. S. Fuhrer *Nanotransfer printing of organic and carbon nanotube thin-film transistors on plastic substrates* Appl. Phys. Lett. 86, 163101 (2005)
- [Hoffman92] A. J. Hoffman, G. Mills, H. Yee, M. R. Hoffmann *Q-sized cadmium sulfide: synthesis, characterization, and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers* 96, 5546 (1992)
- [Hyon99] C. K. Hyon, S. C. Choi, S. W. Hwang, D. Ahn, Yong Kim, and E. K. Kim *Direct nanometer-scale patterning by the cantilever oscillation of an atomic force microscope* Appl. Phys. Lett. 75, 292 (1999)

---

## I

---

- [Ichimura87] M. Ichimura and A. Sasaki *Bonds in III-V quaternary alloy semiconductors of Al<sub>1-x</sub>III<sub>x</sub>B<sub>1-y</sub>III<sub>y</sub>Cl<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>DyV type* Phys. Rev. B 36, 9694 (1987)
- [Ichiriu05] S. Ichiriu *Investigation of spin injection in semiconductors, Theory and experiment* Caltech (2005)
- [Iglesias02] J. G. Iglesias, J. González-Benito, A. J. Aznar, J. Bravo and J. Baselga *Effect of Glass Fiber Surface Treatments on Mechanical Strength of Epoxy Based Composite Materials* J. Coll. Interf. Sci. 250 251-260 (2002)
- [Inui96] T. Inui, Y Tanabe and Y. Onodera *Group theory and its application in physics* N.Y. Springer (1996)

---

## J

---

- [Jeng99] M.-J. Jeng, H.-T. Wang, L.-B. Chang, Y.-C. Cheng and S.-T. Chou *Barrier height enhancement of Ag/n-GaAs and Ag/n-InP Schottky diodes prepared by P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> and HF treatments* J. Appl. Phys. 86, 6261 (1999)
- [Jeon99] N.L. Jeon, I.S. Choi, G.M. Whitesides, N.Y. Kim, P.E. Laibinis, Y. Harada, K.R. Finnie, G.S. Girolami and R.G. Nuzzo *Patterned polymer growth on silicon surfaces using microcontact printing and surface-initiated polymerization* Appl. Phys. Lett. 75, 4201 (1999)
- [Jeong04] J. Jeong, Y. Sim, H. Sohn and Eung-sug Lee *UV-nanoimprint lithography using an elementwise patterned stamp* Microelec. Eng. 75, 165 (2004)
- [Jesson04] D. E. Jesson, T. P. Munt, V. A. Shchukin and D. Bimberg *Suppression of coalescence during the coarsening of quantum dot arrays* Phys. Rev. B 69, 041302 (2004)
- [Jiang05] X. Jiang, R. Wang, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, S. R. Bank, J. S. Harris, and S. S. P. Parkin *Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using MgO(100)* Phys. Rev. Lett. 94, 056601 (2005)

- [Jones99] E.D. Jones, N.A. Modine, A.A. Allerman, S.R. Kurtz, A.F. Wright, S.T. Tozer and X. Wei *Band structure of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Ny}$  alloys and effects of pressure* Phys. Rev. B 60, 4430 (1999)
- [Jonker01] B. T. Jonker, A. T. Hanbicki, Y. D. Park, G. Itskos, M. Furis, G. Kioseoglou, A. Petrou, and X. Wei *Quantifying electrical spin injection: Component-resolved electroluminescence from spin-polarized light-emitting diodes* Appl. Phys. Lett. 79, 3098 (2001)
- [Joyce00] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, S. Malik, D. Childs, and R. Murray *Effect of growth rate on the size, composition, and optical properties of  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  quantum dots grown by molecular-beam epitaxy* Phys. Rev. B 62, 10891 (2000)
- [Joyce01] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, and T. S. Jones *Surface morphology evolution during the overgrowth of large  $\text{InAs}-\text{GaAs}$  quantum dots* Appl. Phys. Lett. 79, 3615 (2001)
- [Jung04] G. Y. Jung, S. Ganapathiappan, Douglas A. A. Ohlberg, Deirdre L. Olynick, Y. Chen, William M. Tong, and R. Stanley Williams *Fabrication of a  $34 \times 34$  Crossbar Structure at 50 nm Half-pitch by UV-based Nanoimprint Lithography* Nano Lett. 4, 1225 (2004)
- [Jusserand95] B. Jusserand, D. Richards, G. Allan, C. Priester and B. Etienne *Spin orientation at semiconductor heterointerfaces* Phys. Rev. B 51, 4707 (1995)

---

## K

---

- [Kaetskii02] A. V. Khaetskii, D. Loss, and L. Glazman *Electron Spin Decoherence in Quantum Dots due to Interaction with Nuclei* Phys. Rev. Lett. 88, 186802 (2002)
- [Kalevich99] V. K. Kalevich, M. N. Tkachuk, P. Le Jeune, X. Marie, T. Amand *Electron spin beats in  $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$  quantum dots* Phys. Solid State 41, 789 (1999)
- [Kamins98] T. I. Kamins and R. Stanley Williams *A model for size evolution of pyramidal Ge islands on  $\text{Si}(001)$  during annealing* Surf. Sci. 405, L580 (1998)
- [Kamiya02] I. Kamiya, Ichiro Tanaka, O. Ohtsuki and H. Sakaki *Density and size control of self-assembled  $\text{InAs}$  quantum dots: preparation of very low-density dots by post-annealing* Physica E 13, 1172 (2002)
- [Kammerer04] Thèse de C. Kammerer *Spectroscopie de boîtes quantiques uniques : Effet de l'environnement* <http://tel.ccsd.cnrs.fr/> (2004)
- [Kapsa03] J. Kapsa *Nanostructuration de surfaces pour l'organisation d'îlots quantiques  $\text{InAs}/\text{InP}$  (001)* Thèse de doctorat (2003)
- [Kato04] Y. Kato, R.C. Myers, A.C. Gossard and D.D. Awschalom *Coherent spin manipulation without magnetic fields in strained semiconductors* Nature 427, 50 (2004)
- [Keating66] P.N. Keating *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure* Phys. Rev. 145, 637 (1966)
- [Kegel00] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. García and P. M. Petroff *Nanometer-Scale Resolution of Strain and Interdiffusion in Self-Assembled  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  Quantum Dots* Phys. Rev. Lett. 85, 1694 (2000)
- [Kikkawa99] J.M. Kikkawa and D.D. Awschalom *Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide* Nature 397, 139 (1999)
- [Kim01] K. Kim and A. Zunger *Spatial Correlations in  $\text{GaInAsN}$  Alloys and their Effects on Band-Gap Enhancement and Electron Localization* Phys. Rev. Lett. 86, 2609 (2001)
- [Kioseoglou04] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, J.M. Sullivan, O.M. J. Van 't Erve, C.H. Li, S.C. Erwin, R. Mallory, M. Yasar, A. Petrou and B. T. Jonker *Electrical spin injection from*

- an n-type ferromagnetic semiconductor into a III–V device heterostructure* Nat. Mat. 3, 799 (2004)
- [Kiravittaya06] S. Kiravittaya, A. Rastelli, and O. G. Schmidt *Photoluminescence from seeded three-dimensional InAs/GaAs quantum-dot crystals* Appl. Phys. Lett. 88, 043112 (2006)
- [Kloui03] Kloui, C.A.F. Vaz, L. Lopez-Diaz, and J.A.C. Bland *Vortex formation in narrow ferromagnetic rings* J. Phys. Condens. Matter 15, R985 (2003)
- [Kley97] Alexander Kley, Paolo Ruggerone, and Matthias Scheffler *Novel Diffusion Mechanism on the GaAs(001) Surface: The Role of Adatom-Dimer Interaction* Phys. Rev. Lett. 59, 5278 (1997)
- [Koduvally99] H. M. Koduvally and A. Zangwill *Epitaxial growth kinetics with interacting coherent islands* Phys. Rev. B 60, R2204 (1999)
- [Kondo95] S. Kondo, S. Heike, M. Lutwyche and Y. Wada *Surface modification mechanism of materials with scanning tunneling microscope* J. Appl. Phys. 78, 155 (1995)
- [Kondow96] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watakiki and Y. Yazawa *GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance* Japan J. Appl. Phys. 35, 1273 (1996)
- [Krzyzewski02] T. J. Krzyzewski, P. B. Joyce, G. R. Bell, and T. S. Jones *Scaling behavior in InAs/GaAs(001) quantum-dot formation* Phys. Rev. B 66, 201302 (2002)
- [Krzyzewski02b] T. J. Krzyzewski, P. B. Joyce, G. R. Bell, and T. S. Jones *Role of two- and three-dimensional surface structures in InAs-GaAs(001) quantum dot nucleation* Phys. Rev. B 66, 121307 (2002)
- [Kumar93] A. Kumar and G.M. Whitesides *Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching* Appl. Phys. Lett. 63, 2002 (1993)
- [Kurtz01] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin and N. Karam *Structural changes during annealing of GaInAsN* Appl. Phys. Lett. 78, 748 (2001)
- [Kurtz99] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas and B.E. Hammons *InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs* Appl. Phys. Lett. 74, 729 (1999)

---

## L

---

- [LaBella01] V. P. LaBella, D. W. Bullock, Z. Ding, C. Emery, A. Venkatesan, W. F. Oliver, G. J. Salamo, P. M. Thibado, and M. Mortazavi *Spatially Resolved Spin-Injection Probability for Gallium Arsenide* Science 292, 1518 (2001)
- [Lambkin88] J.D. Lambkin and D.J. Dunstan *The hydrostatic pressure dependence of the band-edge photoluminescence of GaInAs* Sol. St. Commun. 67, 827 (1988)
- [Larson00] D.R. Larson, W.R. Zipfel, R.M. Williams, S.W. Clark, M.P. Bruchez, F. W. Wise, and W.W. Webb *Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo* Science 300, 1434 (2000)
- [LeBellac03] M. Le Bellac, "Physique Quantique" Ed. CNRS (2003)
- [Ledentsov96] N.N. Ledentsov *et al. Direct formation of vertically coupled quantum dots in Stranski-Krastanow growth* Phys. Rev. B 54, 8743 (1996)

- [Lee01] H. Lee, J. A. Johnson, M. Y. He, J. S. Speck, and P. M. Petroff *Strain-engineered self-assembled semiconductor quantum dot lattices* Appl. Phys. Lett. 78, 105 (2001)
- [Lee97] Hao Lee, Roger R. Lowe-Webb, Weidong Yang, and Peter C. Sercel *Formation of InAs/GaAs quantum dots by molecular beam epitaxy: Reversibility of the islanding transition* Appl. Phys. Lett. 71, 2325 (1997)
- [Lee98] Hao Lee, Roger Lowe-Webb, Weidong Yang, and Peter C. Sercel *Determination of the shape of self-organized InAs/GaAs quantum dots by reflection high energy electron diffraction* Appl. Phys. Lett. 72, 812 (1998)
- [Legrand99] B. Legrand, J. P. Nys, B. Grandidier, D. Stiévenard, A. Lemaître, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg *Quantum box size effect on vertical self-alignment studied using cross-sectional scanning tunneling microscopy* Appl. Phys. Lett. 74, 2608 (1999)
- [Lemaître04] A. Lemaître, G. Patriarche, and F. Glas *Composition profiling of InAs/GaAs quantum dots* Appl. Phys. Lett. 85, 3717 (2004)
- [Leonard93] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff *Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces* Appl. Phys. Lett. 63, 3203 (1993)
- [LeRu03] E. C. Le Ru, J. Fack, and R. Murray *Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots* Phys. Rev. B 67, 245318 (2003)
- [Li05] C. H. Li, G. Kioseoglou, O. M. J. van 't Erve, M. E. Ware, D. Gammon, R. M. Stroud, B. T. Jonker, R. Mallory, M. Yasar, and A. Petrou *Electrical spin pumping of quantum dots at room temperature* Appl. Phys. Lett. 86, 132503 (2005)
- [Liang04] A.J. Liang, H. Luo, R. Beresford and J. Xu *Growth pathway for highly ordered quantum dot arrays* Appl. Phys. Lett. 85, 5974 (2004)
- [Lippens90] P. E. Lippens and M. Lannoo *Comparison between calculated and experimental values of the lowest excited electronic state of small CdSe crystallites* Phys. Rev. B Phys. Rev. B 41, 6079 (1990)
- [Lipsanen95] H. Lipsanen, M. Sopanen and J. Ahopelto *Luminescence from excited states in strain-induced InxGal-xAs quantum dots* Phys. Rev. B 51, 13868 (1995)
- [Little98] R. B. Little, C. Burda, S. Link, S. Logunov, and M. A. El-Sayed *Charge Separation Effects on the Rate of Nonradiative Relaxation Processes in Quantum Dots-Quantum Well Heteronanostructures* J. Phys. Chem. A 102, 33 (1998)
- [Liu00] N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A. L. Holmes, Jr., and C. K. Shih *Nonuniform Composition Profile in In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As Alloy Quantum Dots* Phys. Rev. Lett. 84, 334 (2000)
- [Liu01] Y. Liu, L. K. Wolf, M.C. Messmer *A Study of Alkyl Chain Conformational Changes in Self-Assembled n-Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Fused Silica Surfaces* Langmuir 17, 4329 (2001)
- [Liu02] B. Liu, M. Senes, S. Couderc, J.F. Bobo, X. Marie, T. Amand, C. Fontaine et A. Arnoult *Optical and electrical spin injection in spinLED* Physica E 17, 358 (2003)
- [Liu03] H. Y. Liu, M. Hopkinson, C. N. Harrison, M. J. Steer, R. Frith, I. R. Sellers, D. J. Mowbray, and M. S. Skolnick *Optimizing the growth of 1.3  $\mu$ m InAs/InGaAs dots-in-a-well structure* J. Appl. Phys. 93, 2931 (2003)
- [Liu03] Y. Liu, D. M. Longo, and R. Hull *Ultrarapid nanostructuring of poly(methylmethacrylate) films using Ga<sup>+</sup> focused ion beams* Appl. Phys. Lett. 82, 346 (2003)
- [Liu90] X. Liu, M.E. Pistol and L. Samuelson *Excitons bound to nitrogen pairs in GaAs* Phys. Rev. B 42, 7504 (1990)
- [Luo90] J. Luo, H. Munekata, F. F. Fang and P. J. Stiles *Effects of inversion asymmetry on electron energy band structures in GaSb/InAs/GaSb quantum wells* Phys. Rev. B 41, 7685

(1990)

---

**M**


---

- [Malaquin04] L. Malaquin *Dispositifs ultra-sensibles pour le nano-adressage électrique. Application à la détection de biomolécules* disponible à l'adresse <http://tel.ccsd.cnrs.fr/documents/archives0/00/00/92/43/index.html>
- [Malik97] Surama Malik, Christine Roberts, Ray Murray and Malcolm Pate *Tuning self-assembled InAs quantum dots by rapid thermal annealing* Appl. Phys. Lett. 71, 1987 (1997)
- [Martinez05] R.V. Martinez and R. Garcia *Nanolithography Based on the Formation and Manipulation of Nanometer-Size Organic Liquid Menisci* Nano Lett. 5, 1161 (2005)
- [Marvpulos00] Ph. Mavropoulos, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs *Complex Band Structure and Tunneling through Ferromagnet /Insulator /Ferromagnet Junctions* Phys. Rev. B 85, 1088 (2000)
- [Masumoto97] Y. Masumoto and K. Sonobe *Size-dependent energy levels of CdTe quantum dots* Phys. Rev. B 56, 9734 (1997)
- [Maximov00] M.V. Maximov *et al.* *Tuning quantum dot properties by activated phase separation of an InGa(Al)As alloy grown on InAs stressors* Phys. Rev. B 62, 16671 (2000)
- [Meier00] G. Meier and T. Matsuyama *Magnetic electrodes for spin-polarized injection into InAs* Appl. Phys. Lett. 76, 1315 (2000)
- [Merkulov02] I.A. Merkulov, A.I. Efros and M. Rosen *Electron spin relaxation by nuclei in semiconductor quantum dots* Phys. Rev. B 65, 205309 (2002)
- [Miller03] A.C. Miller and J.C. Berg *Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix* Composites part A 34 327-332 (2003)
- [Mintairov01] A.M. Mintairov, T.H. Zosel, J.L. Merz, P.A. Blagnov, A.S. Vlasov, V.M. Ustinov and R.E. Cook *Near-Field Magnetophotoluminescence Spectroscopy of Composition Fluctuations in InGaAsN* Phys. Rev. Lett. 87, 277401 (2001)
- [Moison94] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André and O. Vatel *Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs* Appl. Phys. Lett. 64, 196 (1994)
- [Monroe95] C. Monroe, D. M. Meekhof, B. E. King, W. M. Itano, and D. J. Wineland *Demonstration of a Fundamental Quantum Logic Gate* Phys. Rev. Lett. 75, 4714 (1995)
- [Monzon99] .G. Monzon and M.L. Roukes *Spin injection and the local Hall effect in InAs quantum wells* F J. Magnetism Magnetic Mat. 198-199, 632 (1999)
- [Moon96] J. H. Moon, J. W. Shin, S. Y. Kim, and J. W. Park *Formation of Uniform Aminosilane Thin Layers: An Imine Formation To Measure Relative Surface Density of the Amine Group* Langmuir 12 4621-4624 (1996)
- [Motsnyi02] V. F. Motsnyi, J. De Boeck, J. Das, W. Van Roy, G. Borghs, E. Goovaerts, V. I. Safarov *Electrical spin injection in a ferromagnet/tunnel barrier/semiconductor heterostructure* Appl. Phys. Lett. 81, 265 (2002)
- [Motsnyi03] V. F. Motsnyi, P. Van Dorpe, W. Van Roy, E. Goovaerts, V. I. Safarov, G. Borghs and J. De Boeck *Optical investigation of electrical spin injection into semiconductors* Phys. Rev. B 68, 245319 (2003)
- [Mukhametzhannov98] I. Mukhametzhannov, R. Heitz, J. Zeng, P. Chen, and A. Madhukar *Independent manipulation of density and size of stress-driven self-assembled quantum dots* Appl. Phys. Lett. 73, 1841 (1998)

- [Muller93] A. Muller, J. Bréguet and N. Gisin *Experimental demonstration of quantum cryptography using polarized photons in optical fibre over more than 1 km* Europhys. Lett. 23, 383 (1993)
- [Murray93] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites* J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1993)
- [Murzyn03] P. Murzyn, C. R. Pidgeon, P. J. Phillips M. Merrick, K. L. Litvinenko, J. Allam, B. N. Murdin, T. Ashley, J. H. Jefferson, A. Miller, L. F. Cohen *Suppression of D'yakonov–Perel spin relaxation in InAs and InSb by n-type doping at 300 K* Appl. Phys. Lett. 83, 5220 (2003)

---

## N

---

- [Nakata00] Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, K. Ohtsubo, H. Ishikawa and N. Yokoyama *Molecular beam epitaxial growth of InAs self-assembled quantum dots with light-emission at 1.3  $\mu\text{m}$*  J. Cryst. Growth 208, 93 (2000)
- [Natali02] M. Natali, J.L. Prejbeanu, A. Lebib, L.D. Buda, K. Ounadjela, Y. Chen *Correlated Magnetic Vortex Chains in Mesoscopic Cobalt Dot Arrays* Phys. Rev. Lett. 88, 157203 (2002)
- [Nikitin97] N. Nikitin, P.A. Crowell, J.A. Gupta, D.D. Awschalom, F. Flack and N. Samarth *Zero-dimensional excitonic confinement in locally strained Zn1 – xCdxSe quantum wells* Appl. Phys. Lett. 71, 1213 (1997)
- [Nishi99] Kenichi Nishi, Hideaki Saito, Shigeo Sugou and Jeong-Sik Lee *A narrow photoluminescence linewidth of 21 meV at 1.35  $\mu\text{m}$  from strain-reduced InAs quantum dots covered by In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As grown on GaAs substrates* Appl. Phys. Lett. 74, 1111 (1999)
- [Nitta97] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi and T. Enoki *Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As Heterostructure* Phys. Rev. Lett. 78, 1335 (1997)
- [Norris96] D. J. Norris and M. G. Bawendi *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots* Phys. Rev. B 53, 16338 (1996)
- [Nossmeyer94] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmueller, H. Weller *CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift* J. Phys. Chem. 98, 7665 (1994)
- [Novosad03] Novosad, M. Grimsditch, J. Darrouzet, J. Pearson, S. D. Bader, V. Metlushko, K. Guslienko, Y. Otani, H. Shima, and K. Fukamichi *Shape effect on magnetization reversal in chains of interacting ferromagnetic elements* Appl. Phys. Lett. 82, 3716 (2003)

---

## O

---

- [O'Reilly89] E P O'Reilly *Valence band engineering in strained-layer structures* Semicond. Sci. Technol. 4, 121 (1989)
- [Oadian94] G. Oadian *La Polymérisation* Polytechnica, Paris (1994)
- [Odlyzko85] A. M. Odlyzko *Applications of symbolic mathematics to mathematics* Applications of Computer Algebra, R. Pavelle (ed.), Kluwer-Nijhoff Publishing, 95 (1985)
- [Ohno96] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye *(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs* Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996)



- [Ohtaki96] M. Ohtaki, K. Oda, K. Eguchi and H. Arai *Preparation of nanosized CdS particles using decomposition of P2S5 in a non-aqueous solvent* Chem. Commun. 10, 1209 (1996)
- [Ohno99] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukara, H. Ohno & D. Awschalom *Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure* Nature 402, 790 (1999)
- [OOMMF] OOMMF est un freeware disponible à l'adresse <http://math.nist.gov/oommf>
- [Ostwald00] W. Ostwald Z. Phys. Chem. (Leipzig) 34, 495 (1900)

---

## P

---

- [Paillard01] M. Paillard, X. Marie, P. Renucci, T. Amand, A. Jbeli, and J. M. Gérard *Spin Relaxation Quenching in Semiconductor Quantum Dots* Phys. Rev. Lett. 86, 1634 (2001)
- [Paranthoën01] C. Paranthoën, N. Bertru, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, B. Lambert and G. Patriarche *Height dispersion control of InAs/InP quantum dots emitting at 1.55  $\mu\text{m}$*  Appl. Phys. Lett. 78, 1751 (2001)
- [Park02] W.J. Parak, R. Boudreau, M. Le Gros, D. Gerion, D. Zanchet, C.M. Micheel, S.C. Williams, A.P. Alivisatos, C. Larabell *Cell Motility and Metastatic Potential Studies Based on Quantum Dot Imaging of Phagokinetic Tracks* Adv. Mater. 14, 882 (2002)
- [Parkin04] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S.-H. Yang *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions* Nat. Mat. 3, 862 (2004)
- [Penev04] E. Penev, S. Stojković, P. Kratzer, and M. Scheffler *Anisotropic diffusion of In adatoms on pseudomorphic InxGal-xAs films: First-principles total energy calculations* Phys. Rev. B 69, 115335 (2004)
- [Peng00] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher and A. Kadavanich *Shape control of CdSe nanocrystals* Nature 404, 59 (2000)
- [Pépin96] A. Pépin, C. Vieu, M. Schneider, R. Planel, J. Bloch, G. Ben Assayag, H. Launois, J. Y. Marzin, and Y. Nissim *GaAs/AlGaAs quantum wires fabricated by SiO2 capping-induced intermixing* Appl. Phys. Lett. 69 (1), 61 (1996)
- [Perret00] N. Perret, D. Morris, L. Franchomme-Fossé, R. Côté, S. Fafard, V. Aimez and J. Beauvais *Origin of the inhomogeneous broadening and alloy intermixing in InAs/GaAs self-assembled quantum dots* Phys. Rev. B 62, 5092 (2000)
- [Petit88] C. Petit and M.P. Pileni *Synthesis of cadmium sulfide in situ in reverse micelles and in hydrocarbon gels* J. Phys. Chem. 92, 2282 (1988)
- [Pikus60] G.E. Pikus and G.L. Bir Sov. Phys. Solid State 1,1502 (1960)
- [Pileni03] M.P. Pileni *The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals* Nature 2, 145 (2003)
- [Pileni93] M.P. Pileni *Reverse micelles as microreactors* J. Phys. Chem. 97, 6961 (1993)
- [Planck18] M. Planck *The Genesis and Present State of Development of the Quantum Theory* Nobel Prize Lecture (1918) <http://nobelprize.org/physics/laureates/1918/planck-lecture.html>
- [Ponomarev99] I. V. Ponomarev, V. V. Flambaum and A. L. Efros *Calculations of exchange interaction in the impurity band of two-dimensional semiconductors with out-of-plane impurities* Phys. Rev. B 60, 15848 (1999)
- [Pötschke01] K. Pötschke, L. Müller-Kirsch, R. Heitz, R. L. Sellin, U. W. Pohl, D. Bimberg, N. Zakharov and P. Werner *Ripening of self-organized InAs quantum dots* Physica E 21, 606 (2001)

- [Pramanik05] S. Pramanik, S. Bandyopadhyay, M. Cahay *Spin relaxation in the channel of a spin field-effect transistor* IEEE Trans. Nanotech. 4, 2 (2005)
- [Priester01] C. Priester *Modified two-dimensional to three-dimensional growth transition process in multistacked self-organized quantum dots* Phys. Rev. B 63, 153303 (2001)
- [Priester95] C. Priester and M. Lannoo, *Origin of Self-Assembled Quantum Dots in Highly Mismatched Heteroepitaxy* Phys. Rev. Lett. 75, 93 (1995)

---

## R

---

- [Ramsteiner02] M. Ramsteiner, H. J. Zhu, H. -P. Schönherr and K. H. Ploog *Electrical spin injection from Fe into GaAs at room temperature* Physica E 13, 529 (2002)
- [Ramsteiner03] M. Ramsteiner *Electrical Spin Injection from Ferromagnetic Metals into GaAs* J. Supercond. 16, 661 (2003)
- [Rashba00] E.I. Rashba *Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem* Phys. Rev. B 62, 16267 (2000)
- [Rashba60] E.I. Rashba Sov. Phys. Solid State 2, 1109 (1960)
- [Rehse97] S.J. Rehse, A.D. Glueck, S.A. Lee, A.B. Goulakov, C.S. Menoni, D.C. Ralph, K.S. Johnson, and M. Prentiss *Nanolithography with metastable neon atoms: Enhanced rate of contamination resist formation for nanostructure fabrication* Appl. Phys. Lett. 71, 1427 (1997)
- [Rissons03] Thèse d'A. Rissons *Caractérisation et modélisation optoélectronique de diodes laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL)* ENSAE (2003)
- [Rosetti84] R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, and L. E. Brus *Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites* J. Chem. Phys. (1984)
- [Rothman01] J. Rothman, M. Kläui, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, A. Bleloch, J. A. C. Bland, Z. Cui, and R. Speaks *Observation of a Bi-Domain State and Nucleation Free Switching in Mesoscopic Ring Magnets* Phys. Rev. Lett. 86, 1098 (2001)

---

## S

---

- [Sagnes98] I. Sagnes, I. Prévot, G. Patriarche, G. Le Roux, B. Gayral, A. Lemaître, J.M. Gérard *J. Cryst. Growth* 195, 524 (1998)
- [Saito99] Hideaki Saito, Kenichi Nishi, and Shigeo Sugou *Shape transition of InAs quantum dots by growth at high temperature* Appl. Phys. Lett. 74, 1224 (1999)
- [Santhanam03] V. Santhanam and R.P. Andres *Microcontact Printing of Uniform Nanoparticle Arrays* Nano Lett. 4, 41 (2003)
- [Schäpers98] T. Schäpers, G. Engels, J. Lange, Th. Klocke, M. Hollfelder and H. Lüth *Effect of the heterointerface on the spin splitting in modulation doped InxGal - xAs/InP quantum wells for B → 0* J. Appl. Phys. 83, 4324 (1998)
- [Schmidt00] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor* Phys. Rev. B 62, 4790 (2000)
- [Sénès05] M. Sénès, B. Urbaszek, X. Marie, T. Amand J. Tribollet, F. Bernardot, C. Testelin, M. Chamarro and J.-M. Gérard *Exciton spin manipulation in InAs/GaAs quantum dots: Exchange interaction and magnetic field effects* Phys. Rev. B 71, 115334 (2005)
- [Seravalli03] L. Seravalli, M. Minelli, P. Frigeri, P. Allegri, V. Avanzini, and S. Franchi *The effect of strain on tuning of light emission energy of InAs/InGaAs quantum-dot*

*nanostructures* Appl. Phys. Lett. 82, 2341 (2003)

[Seravalli05] L. Seravalli, P. Frigeri, M. Minelli, P. Allegri, V. Avanzini, and S. Franchi *Quantum dot strain engineering for light emission at 1.3, 1.4 and 1.5  $\mu\text{m}$*  Appl. Phys. Lett. 87, 063101 (2005)

[Sharma03] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio Guillen, B. Johansson and G. A. Gehring *Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO* Nat. Mat. 2, 673 (2003)

[Shchukin03] V. A. Shchukin, D. Bimberg, T. P. Munt and D. E. Jesson *Metastability of Ultradense Arrays of Quantum Dots* Phys. Rev. Lett. 90, 076102 (2003)

[Shchukin95] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev, and D. Bimberg *Spontaneous Ordering of Arrays of Coherent Strained Islands* Phys. Rev. Lett. 75, 2968 (1995)

[Shchukin99] V.A. Shchukin and D. Bimberg, *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces* Rev. Mod. Phys. 71, 1125 (1999)

[Shikata91] S. Shikata and H. Hayashi *Photoluminescence studies on over-passivations of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sx-treated GaAs* J. Appl. Phys. 70, 3721 (1991)

[Shinojima89] H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, S. Omi and Y. Asahara *Microcrystallite size dependence of absorption and photoluminescence spectra in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-doped glass* Appl. Phys. Lett. 55, 1519 (1989)

[Shor94] P.W. Shor *Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring* Proceedings 35<sup>th</sup> Ann. Symp. Foundations of Computer Science, IEEE Press 124 (1994)

[Shor99] P.W. Shor *Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer* SIAM Rev. 41, 303 (1999)

[Silva92] E. A. de Andrada e Silva Phys. Rev. B *Conduction-subband anisotropic spin splitting in III-V semiconductor heterojunctions* 46, 1921 (1992)

[Silva97] E. A. de Andrada e Silva, G. C. La Rocca and F. Bassani *Spin-orbit splitting of electronic states in semiconductor asymmetric quantum wells* Phys. Rev. B 55, 16293 (1997)

[Silva99] E.A. De Andreada e Silva and G.C. La Rocca *Electron-spin polarization by resonant tunneling* Phys. Rev. B 59 R15583 (1999)

[Slichter92] C.P. Slichter *Principles of Magnetic Resonance* Springer ed. N.Y. (1992)

[Snyder93] C. W. Snyder, B. G. Orr, H. Munekata *Effect of surface tension on the growth mode of highly strained InGaAs on GaAs(100)* Appl. Phys. Lett. 62, 46 (1993)

[Solomon96] G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall, and J. S. Harris, Jr. *Vertically Aligned and Electronically Coupled Growth Induced InAs Islands in GaAs* Phys. Rev. Lett. 76, 952 (1996)

[Songmuang03] R. Songmuang, S. Kiravittaya and O. G. Schmidt *Shape evolution of InAs quantum dots during overgrowth* J. Cryst. Growth 249, 416 (2003)

[Spanhel87] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein *Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles* J. Am. Chem. Soc. 109, 5649 (1987)

[Spencer01] B. J. Spencer and J. Tersoff *Stresses and first-order dislocation energetics in equilibrium Stranski-Krastanow islands* Phys. Rev. B 63, 205424 (2001)

[Srituranavich04] W. Srituranavich, N. Fang, S. Durant, M. Ambati, C. Sun, and X. Zhang *Sub-100 nm lithography using ultrashort wavelength of surface plasmons* J. Vac. Sci. Technol. B 22, 3475 (2004)

- [Srolovitz89] D.J. Srolovitz *On the stability of surfaces of stressed solids* Acta Metall. 37, 621 (1989)
- [Steiner04] M. Steiner and J. Nitta *Control of magnetization states in microstructured permalloy rings* Appl. Phys. Lett. 84, 939 (2004)
- [Stoleru02] V.-G. Stoleru, D. Pal and E. Towe *Self-assembled (In,Ga)As/GaAs quantum-dot nanostructures: strain distribution and electronic structure* Physica E 15, 131 (2002)
- [Stranski39] I.N. Stranski and L. von Krastanov Akad. Wiss. Lit. Mainz Math. Natur. KI II b 146, 797 (1939)
- [Strocov04] V.N. Strocov, P.O. Nilsson, T. Schmitt, A. Augustsson, L. Gridneva, D. Debowska-Nilsson, R. Claessen, E.Yu. Egorov, K.M. Ustinov and Zh. Alferov *Nitrogen local electronic structure in Ga(In)AsN alloys by soft-x-ray absorption and emission: Implications for optical properties* Phys.Rev. B 69, 035206 (2004)
- [Suh03] K.Y. Suh and R. Langer *Microstructures of poly (ethylene glycol) by molding and dewetting* Appl. Phys. Lett. 83, 1668 (2003)
- [Sun01] Y. T. Sun, E. Rodríguez Messmer, S. Lourudoss, J. Ahopelto, S. Rennon, J. P. Reithmaier, and A. Forchel *Selective growth of InP on focused-ion-beam-modified GaAs surface by hydride vapor phase epitaxy* Appl. Phys. Lett. 79, 1885 (2001)
- [Switkes00] M. Switkes, T. M. Bloomstein, and M. Rothschild *Patterning of sub-50 nm dense features with space-invariant 157 nm interference lithography* Appl. Phys. Lett. 77, 3149 (2000)

---

## T

---

- [Taylor00] Taylor, J. R., Fang, M. M., and Nie, S *Probing Specific Sequences on Single DNA Molecules with Bioconjugated Fluorescent Nanoparticles* Anal. Chem. 72, 1979 (2000)
- [Tersoff96] J. Tersoff, C. Teichert and M. G. Lagally *Self-Organization in Growth of Quantum Dot Superlattices* Phys. Rev. Lett. 76, 1675 (1996)
- [Tersoff98] J. Tersoff *Enhanced Nucleation and Enrichment of Strained-Alloy Quantum Dots* Phys. Rev. Lett. 81, 3183 (1998)
- [Thomson71] W. Thomson Philos. Mag. 43, 448 (1871)
- [Tokranov03] V. Tokranov, M. Yakimov, A. Katsnelson, M. Lamberti, and S. Oktyabrsky *Enhanced thermal stability of laser diodes with shape-engineered quantum dot medium* Appl. Phys. Lett. 83, 833 (2003)
- [Tormen02] M. Tormen, T. Borzenko, B. Steffen, G. Schmidt and L.W. Molenkamp *Using ultrathin elastomeric stamps to reduce pattern distortion in microcontact printing* Appl. Phys. Lett. 81, 2094 (2002)
- [Trindade01] Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives* Chem. Mater. 13, 3843 (2001)

---

## U

---

- [Ullal04] C.K. Ullal, M. Maldovan, E.L. Thomas, G. Chen, Y.-J. Han and S. Yang *Photonic crystals through holographic lithography: Simple cubic, diamond-like, and gyroid-like structures* Appl. Phys. Lett. 84, 5434 (2004)
- [Ustinov99] V. M. Ustinov, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N. A. Bert, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov N. N. Ledentsov and D. Bimberg *InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs*

*substrates emitting at 1.3  $\mu\text{m}$*  Appl. Phys. Lett. 74, 2815 (1999)

---

## V

---

[Valéry03] C. Valéry, M. Paternostre, B. Robert, T. Gulik-Krzywicki, T. Narayanan, J.-C. Dedieu, G. Keller, M.-L. Torres, R. Cherif-Cheikh, P. Calvo and F. Artzner *Biomimetic organization: Octapeptide self-assembly into nanotubes of viral capsid-like dimension* Proc. Nat. Acad. Sci. 100, 10258 (2003)

[Van'tErve04] O. M. J. van 't Erve, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li, B. T. Jonker, R. Mallory, M. Yasar, and A. Petrou *Comparison of Fe/Schottky and Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunnel barrier contacts for electrical spin injection into GaAs* Appl. Phys. Lett. 84, 4334 (2004)

[Vanderberg91] E. T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing and I. Lundström *Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide* J. Coll. Interf. Sci. 147 103-118 (1991)

[VanSon87] P. C. van Son, H. van Kempen, and P. Wyder *Boundary Resistance of the Ferromagnetic-Nonferromagnetic Metal Interface* Phys. Rev. Lett. 58, 2271 (1987)

[Vartanyants05] I. A. Vartanyants, I. K. Robinson, J. D. Onken, M. A. Pfeifer, G. J. Williams, F. Pfeiffer, H. Metzger, Z. Zhong and G. Bauer *Coherent x-ray diffraction from quantum dots* Phys. Rev. B 71, 245302

[Vening93] M. Vening, D. J. Dunstan and K. P. Homewood *Thermal quenching and retrapping effects in the photoluminescence of InyGal-yAs/GaAs/AlxGal-xAs multiple-quantum-well structures* Phys. Rev. B 48, 2412 (1993)

[Vent03] P.R.C. Vent and A. Zunger *Failure of nitrogen cluster states to emerge into the bandgap of GaAsN with application of pressure* Appl. Phys. Lett. 82, 559 (2003)

[Viallet05] B. Viallet, P. Gallo, and E. Daran *Nanoimprint process using epoxy-siloxane low-viscosity prepolymer* J. Vacuum Sci. Technol. B 23, 72 (2005)

[Vieu00] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud and H. Launois *Electron beam lithography: resolution limits and applications* Appl. Surf. Sci. 164, 111 (2000)

[Vossen05] D.L. J. Vossen, D. Fific, J. Penninkhof, T. van Dillen, A. Polman and A. van Blaaderen *Combined Optical Tweezers/Ion Beam Technique to Tune Colloidal Masks for Nanolithography* Nano Lett. 5, 1175 (2005)

[Vrancken95] K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort and E. F. Vansant *Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes* Coll. Surf. A 98 235 (1995)

---

## W

---

[Wagner93] J. Wagner, H. Schneider, D. Richards, A. Fischer and K. Ploog *Observation of extremely long electron-spin-relaxation times in p-type  $\delta$ -doped GaAs/AlxGal-xAs double heterostructures* Phys. Rev. B 47, 4786 (1993)

[Walther01] T. Walther, A. G. Cullis, D. J. Norris, and M. Hopkinson *Nature of the Stranski-Krastanow Transition during Epitaxy of InGaAs on GaAs* Phys. Rev. Lett. 86, 2381 (2001)

[Wang87] Y. Wang, N. Herron *Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites* J. Phys. Chem. 91, 257 (1987)

- [Wang87b] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, and R. Kasowski *PbS in polymers. From molecules to bulk solids* J. Chem. Phys. 87, 7315 (1987)
- [Wang94] G. Wang, S. Fafard, D. Leonard, J. E. Bowers, J. L. Merz, and P. M. Petroff *Time-resolved optical characterization of InGaAs/GaAs quantum dots* Appl. Phys. Lett. 64, 2815 (1994)
- [Wang98] L. G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, and N. Moll *Formation and Stability of Self-Assembled Coherent Islands in Highly Mismatched Heteroepitaxy* Phys. Rev. Lett. 82, 4042 (1998)
- [Wasserman04] D. Wasserman and S.A. Lyon *Cleaved-edge overgrowth of aligned quantum dots on strained layers of InGaAs* Appl. Phys. Lett. 85, 5352 (2004)
- [Weckesser01] J. Weckesser, A. De Vita, J. V. Barth, C. Cai and K. Kern *Mesoscopic Correlation of Supramolecular Chirality in One-Dimensional Hydrogen-Bonded Assemblies* Phys. Rev. Lett. 87, 096101 (1997)
- [Welter93] H. Weller *Quantized Semiconductor Particles: A novel state of matter for materials science* Adv. Mater. 5, 88 (1993)
- [Williamson00] A. J. Williamson, L. W. Wang, and Alex Zunger *Theoretical interpretation of the experimental electronic structure of lens-shaped self-assembled InAs/GaAs quantum dots* Phys. Rev. B 62, 12963 (2000)
- [Wolf01] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future* Science 294, 1488 (2001)
- [Wolfe04] D.B. Wolfe, J.C. Love, B.D. Gates, G.M. Whitesides, R.S. Conroy and M. Prentiss *Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing* Appl. Phys. Lett. 84, 1623 (2004)
- [Wu03] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K.N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez *Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots* Nat. Biotechnol. 21, 41 (2003)

---

## X

---

- [Xie94] Q. Xie, P. Chen, and A. Madhukar *InAs island-induced-strain driven adatom migration during GaAs overlayer growth* Appl. Phys. Lett. 65, 2051 (1994)
- [Xie95] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi *Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100)* Phys. Rev. Lett. 75, 2542 (1995)
- [Xu03] Z. Xu, K. Leosson, D. Birkedal, V. Lyssenko, J. M Hvam and J. Sadowski *InGaAs/GaAs quantum-dot-quantum-well heterostructure formed by submonolayer deposition* Nanotechnology 14, 1259 (2003)
- [Xu97] Z. Xu, Q. Liu and J. A. Finch *Silanation and stability of 3-aminopropyl triethoxy silane on nanosized superparamagnetic particles: I. Direct silanation* Appl. Surf. Sci. 120 269-278 (1997)

---

## Y

---

- [Yafet63] Y. Yafet *Solid State Physics* Academic Press N.Y. 14, 1 (1963)
- [Yang05] S. Yang, C.K. Ullal, E.L. Thomas, G. Chen and J. Aizenberg *Microlens arrays with integrated pores as a multipattern photomask* Appl. Phys. Lett. 86, 201121 (2005)

- [Yoffe93] A.D. Yoffe *Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems* Adv. Phys. 42, 173 (1993)
- [Yoh04] K. Yoh, Hiroshi Ohno, Y. Katano, K. Sueoka, K. Mukasa and M. E. Ramsteiner *Spin polarization in photo- and electroluminescence of InAs and metal/InAs hybrid structures* Semicond. Sci. Technol. 19, S386 (2004)
- [Yu02] Z. G. Yu and M. E. Flatté *Electric-field dependent spin diffusion and spin injection into semiconductors* Phys. Rev. B 66, 201202 (2002)

---

## Z

---

- [Zhang02] Y. C. Zhang, Z. G. Wang, B. Xu, F. Q. Liu, Y. H. Chen and Philip Dowd *Influence of strain on annealing effects of In(Ga)As quantum dots* J. Cryst. Growth 244, 136 (2002)
- [Zhang97] S.B. Zhang and A. Zunger *Surface-reconstruction-enhanced solubility of N, P, As, and Sb in III-V semiconductors* Appl. Phys. Lett. 71, 677 (1997)
- [Zhang99] Y. W. Zhang *Formation of epitaxially strained islands by controlled annealing* Appl. Phys. Lett. 75, 205 (1999)
- [Zhao96] X. Zhao and R. Kopelman *Mechanism of Organosilane Self-Assembled Monolayer Formation on Silica Studied by Second-Harmonic Generation* J. Phys. Chem. 100, 11014 (1996)
- [Zheng01] M. Zheng, M. Yu, Y. Liu, R. Skomski, S. H. Liou, D. J. Sellmyer, V. N. Petryakov, Yu. K. Verevkin, N. I. Polushkin, and N. N. Salashchenko *Magnetic nanodot arrays produced by direct laser interference lithography* Appl. Phys. Lett. 79, 2606 (2001)
- [Zhu01] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog *Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs* Phys. Rev. Lett. 87, 016601 (2001)
- [Zinke92] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman and M. H. Grabow *Clustering on surfaces* Surf. Sci. Rep. 16, 377 (1992)